

Entwicklung funktioneller Nanofasersysteme: Einsatz im Pflanzenschutz und in der Oberflächenstrukturierung

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Christoph Hellmann

aus Kassel

Marburg/Lahn 2009

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
am angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J.H. Wendorff

Zweitgutachter: PD Dr. habil. S. Agarwal

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2009

Danksagung

Ich möchte mich hiermit herzlich bei Herrn Prof. Dr. Joachim H. Wendorff für die Möglichkeit bedanken, dass ich meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen durfte. Die interessanten Aufgabenstellungen eröffneten mir einen umfassenden Einblick in die Welt der physikalischen Polymerchemie. Durch Messebesuche, Projekttreffen und dem Konferenzbesuch in Prag 2009 bin ich in den Genuss gekommen, viele interessante Menschen kennen zu lernen und mich fachlich auszutauschen. Für die Hilfe, die konstruktiven, themenübergreifenden Diskussionen und die aufmunternden, innovativen “Spinnereien“ im positiven Sinne, möchte ich mich herzlich bedanken.

Frau PD Dr. habil. Seema Agarwal danke ich an dieser Stelle für die Zweitbegutachtung meiner Dissertation und die Zeit, die sie sich für mich nahm, sowie für die interessanten Diskussionen und die freundliche Art, die sie mir stets entgegen brachte.

Ein riesengroßes Dankeschön geht an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe Wendorff. Die sehr freundliche Arbeitsatmosphäre verdient einen besonderen Dank. Die Arbeit und Umsetzung von Spinnereien und verrückten Ideen hatten maßgeblichen positiven Einfluss auf die angenehme Atmosphäre und auf meine persönliche Horizonterweiterung. Daher geht ein besonderer Dank an Daniel Hussain, Björn Mathes, Andreas Holzmeister, Andreas Walz und Roland Dersch für Hilfestellungen in sämtlichen Bereichen. Für ein Späßchen am Rande war immer etwas Zeit. Für die kritische Durchsicht meiner Arbeit möchte ich mich noch einmal herzlich bei Andi Holzmeister und Roland bedanken.

Ebenfalls danke ich Michael Hellwig und Dr. Andreas Schaper für die Einweisung und Hilfe beim Umgang mit den Elektronenmikroskopen. Ohne ihre Hilfe wären keine aussagekräftigen REM- und TEM-Aufnahmen sowie eine Bewertung von meinen Proben möglich gewesen.

Besonderer Dank gebührt ebenfalls Dr. Hee-Cheol Kim und Hendrik Reinhardt aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hampp. Ohne die Hilfe und sehr guten Tipps für den Aufbau des Kamerasystems der Präzisionselektrospinnanlage, wäre der Aufbau nicht auf dem derzeitigen Stand. Gleiches gilt für die Ansteuerung des schrittmotorbetriebenen Tischsystems, welches Teil der Konstruktion ist. Daher möchte ich mich herzlich bei Andreas Schlemmer des AK Weitzels für die Hilfe bei der LabView-Programmierung bedanken. Bei Christoph Schweiger

Danksagung

(AG Kissel) möchte ich mich für die TGA-Messungen bedanken, als unser Gerät aufgrund technischer Probleme ausfiel.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kooperationspartnern, die an den von mir bearbeiteten Projekten beteiligt waren, bedanken. Für die Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes „Nanofasern als neuartige Träger von Pheromonen für Anwendungen im Pflanzenschutz“ danke ich Dorothée Hahn (BLE), Dr. Detlef Hein, Prof. Dr. Hans Hummel, Prof. Dr. Günter Leithold (Justus-Liebig-Universität Giessen), Dr. Holger Beer, Dr. Sibylle Schroer und Dr. Anna Steindl, Dr. Thomas Strumpf, Prof. Dr. Christoph Reichmuth (Julius Kühn-Institut Kleinmachnow und Berlin), Dr. Michael Breuer (Staatliches Weinbauinstitut Freiburg / Breisgau) und Dr. Armin Kratt (Trifolio-M GmbH).

Für die finanzielle Unterstützung für den Bau der Präzisionselektrospinnanlage möchte ich mich herzlich bei Dr. Stefanie Eiden, sowie bei Dr. Daniel Rudhardt (Bayer MaterialScience AG) bedanken.

Für die hervorragende Arbeit bei der praktischen Umsetzung und Konstruktion der Präzisionselektrospinnanlage danke ich den Mitarbeitern der Elektro- und Feinmechanik Werkstatt. Für die exzellente Zusammenarbeit möchte ich mich bei Werner Kröschel und seinem Team, sowie bei Friedbert Bepperling und seinem Team herzlich bedanken.

Ein großes Dankeschön gilt all meinen Freunden, die mich während meines Studiums begleitet haben. Daher besten Dank an Arne, Andy, Nico, Wolf, Hendrik, Christian, Nina, Olli. Ich wünsche euch viel Glück und Erfolg auf Eurem und unserem weiteren Weg. Wir hatten immer viel zu lachen und werden das auch weiterhin haben.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, die mich während meines Studiums und meiner Doktorarbeit unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

I	Vorbemerkung	3
II	Einleitung	4
III	Nanofasern als neuartige Träger von Pheromonen für Anwendungen im Pflanzenschutz	7
1.	Theorie	7
1.1	Verwirrmethode im Modellsystem Weinberg	7
1.2	Nanofasern als neuartiges Trägermaterial für Pheromone	11
1.3	Nanofaserherstellung durch die Methode des Elektrosinnens	13
1.4	Physikalische Eigenschaften von Nanofasern	20
1.5	Strömungsverhalten von Gasen durch Nanofasermaterialien	25
1.6	Wirkstofffreisetzung aus Nanofasern	27
2.	Systemauswahl	30
3.	Experimenteller Teil	32
3.1	Verwendete Materialien	32
3.2	Verwendete Methoden	33
3.3	Kooperationspartner	35
4.	Ergebnisse	36
4.1	Pheromonträger aus Polyamid 6 Nanofasern	36
4.2	Pheromonträger aus Celluloseacetat Nanofasern	44
4.3	Pheromonträger aus Ecoflex-Nanofasern	50
4.4	Freilandversuche mit pheromonbeladenden Ecoflex-Nanofasern	58
5.	Diskussion	61
IV	Präzisionselektrosinnen: Gezielte Ablage von Nanofasern und Nanofasernvliesen	65
1.	Theorie	65
1.1	Möglichkeiten durch Präzisionselektrosinnen	65
1.2	Ansatz für eine gezielte Ablage von Fasern durch Präzisionselektrosinnen	67
1.3	Mechanismus der Einzelfaserablage: Strukturbildung durch <i>buckling</i>	69
1.4	Farbeffekte von Nanofasern	77

2. Experimenteller Teil.....	81
2.1 Verwendete Materialien	81
2.2 Verwendete Methoden	81
3. Ergebnisse.....	82
3.1 Konstruktion der Präzisionselektrospinnanlage	82
3.2 Faserablage durch Präzisionselektrospinnen.....	90
3.3 Ablagestrukturen durch <i>buckling</i>	96
3.4 Gestreckte Einzelfaserablage und Aufbau von Netzwerkstrukturen.....	111
4. Diskussion	116
V Zusammenfassung und Ausblick	121
VI Literaturverzeichnis.....	124
VII Anhang.....	128
1. Eidesstattliche Erklärung.....	128
2. Tagungen, Messebesuche, Veröffentlichungen	129
3. Abkürzungsverzeichnis	130

I Vorbemerkung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung und der Charakterisierung funktionaler Nanofasern für spezielle Anwendungen. Im Wesentlichen sind zwei sehr unterschiedliche Themenbereiche bearbeitet worden, welche thematisch im Bereich der physikalischen Polymerchemie und der Materialwissenschaften anzuordnen sind. Aus diesem Grund ist die Arbeit in zwei voneinander unabhängig zu betrachtende Teile gegliedert, in denen Theorie, experimenteller Teil, Ergebnisse und Diskussion entsprechend themenbezogen zu finden sind. Die Einleitung, die Zusammenfassung und der Ausblick greifen beide Themengebiete vereint auf.

II Einleitung

Die Nanotechnologie spielt heutzutage in vielen Anwendungsbereichen eine entscheidende Rolle. Unter Nanomaterialien werden definitionsgemäß Materialien verstanden, deren Größe bzw. Dimensionen im Bereich von 1 bis 100 nm liegen. Im Vergleich dazu liegt der Durchmesser eines menschlichen Haares bei ca. 50 000 nm (bzw. 0.05 mm). Die Suche nach Materialien mit speziellen thermischen, elektronischen oder optischen Eigenschaften für neue Anwendungen ist von besonderem Interesse. Für Materialien wie Metallen, Halbmetallen oder Keramiken in makroskopischen Größenordnungen sind diese weitgehend bekannt und erforscht. Die Sonderstellung von Nanomaterialien liegt darin begründet, dass deren chemisches und physikalisches Verhalten von den bekannten, makroskopischen Eigenschaften eines Stoffes abweichen und völlig neue Effekte und Funktionen zeigen kann. Diese Effekte und Eigenschaften können über die Größe und auch Form der Nanomaterialien eingestellt und sogar gesteuert werden so liegt beispielsweise der Schmelzpunkt von Gold-nano-partikeln einige 100 °C unterhalb des Schmelzpunktes von massivem Gold (Schmelzpunkt: 1063 °C). Goldnanopartikel zeigen ebenfalls kein inertes Verhalten wie von makroskopischen Gold bekannt, sondern sind katalytisch aktiv und besitzen eine tiefe Rotfärbung in wässriger Suspension [1]. Ein weiteres Beispiel für neues Verhalten zeigen nanostrukturierte Halbleitermaterialien (sog. Quantenpunkte). Durch entsprechende Anregung können diese Materialien, abhängig von der Partikelgröße und Form, z.B. Licht unterschiedlicher Wellenlänge bzw. Farbe aussenden [1].

Diese veränderten Eigenschaften von Nanomaterialien lassen sich

- zum Einen auf eine extrem große Oberfläche, bezogen auf das Volumen bzw. die Masse und die dadurch sehr hohe Anzahl von Atomen an der Oberfläche, und
- zum Anderen auf eine Veränderung/Angleichung der energetischen Zustände im Material (diskrete Energieniveaus), hervorgerufen durch eine starke räumliche Einschränkung,

zurückführen.

Die einmaligen und vielfältigen Eigenschaften nanostrukturierter Materialien bilden den Brückenschlag zwischen dem auf der klassischen Physik beruhendem Verhalten makroskopischer Stoffe einerseits und von Atomen und Molekülen, die durch quantenmechanische Herangehensweisen beschrieben werden, andererseits. Die Eigenschaften von

Materialien verändern sich dabei nicht, wie angenommen werden könnte, „schlagartig“ beim Überschreiten eines kritischen Wertes, sondern nähern sich je nach Größe (materialabhängig) entweder dem klassischen oder quantenmechanischen Verhalten an.

Die angewandte Nanotechnologie hat bereits den Weg von der Forschung hin zur Entwicklung von Produkten gefunden, die heutzutage mit großem Erfolg in vielfältigen Bereichen Verwendung finden. So werden bereits Farben und Lacke, die Nanopartikel enthalten, für die Oberflächenversiegelung („easy-to-clean“-Oberflächen, beruhend auf den Lotuseffekt) von Gebäudefassaden, Sanitäranlagen und Autolacken sowie in kosmetischen Produkten wie Sonnenschutzcremes verwendet [2].

Die räumliche Einschränkung durch eine Nanostrukturierung führt bei organischen Stoffen wie z.B. Polymeren, in Bezug auf die ursprünglichen materialspezifischen Eigenschaften nicht zu derart starken Effekten und Unterschieden, wie bei den zuvor gezeigten anorganischen Materialien. Vielmehr verfügen Polymere in makroskopischen Größenordnungen (Folien, Verpackungen etc.) bereits über Nanostrukturen innerhalb des Materials. In teilkristallinen Polymeren, Blockcopolymeren oder nicht-mischbaren Polymermischungen (engl. *blends*) können sich die Polymerketten unterschiedlich anordnen, wodurch Domänen unterschiedlicher Phasenstrukturen entstehen. Diese Domänen liegen im Nanobereich [3].

Allerdings können Oberflächen durch Beschichtung mit (z.B. strukturierten) Polymerfilmen oder durch Aufbringen von Nanofaservliesen in Kleinstmengen funktionalisiert werden. Die Oberflächen besitzen anschließend z.B. veränderte optische, hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften und erfüllen somit Kriterien für vielfältige Anwendungen [4]. Für das Auftragen von Polymerfilmen auf Oberflächen werden hauptsächlich das „Spin- oder Dipcoating“ eingesetzt. Polymernanofasern lassen sich über die Methode des Elekterspinnens in großer Materialvielfalt herstellen und sind für viele verschiedene Anwendungen zugänglich.

Diese Dissertation beschäftigte sich mit Herstellung von Polymernanofasern durch die Methode des Elekterspinnens und deren Charakterisierung für neuartige Anwendungen. Dabei wurden im Wesentlichen zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

Erstens wurden Einlagerung und Freisetzung eines Wirkstoffes in bzw. aus Nanofasergewebe (Nanovliese) für Anwendungen im Pflanzenschutz am Modellsystem Weinberg untersucht.

Das Ziel war die Verbesserung einer bereits etablierten, ökologischen Methode zum Schutz von Weinreben und -trauben gegen Schädlinge.

Zweitens wurde ein gezieltes und kontrolliertes Bedrucken oder Beschreiben von spezifischen Mustern auf Oberflächen mittels der Methode des Präzisionselektrospinnen untersucht. Mögliche Anwendungen dieses Ansatzes wären z.B. mikroelektronische oder mikrofluidische Bauteile für sog. on-chip-Systeme, Oberflächenmodifizierungen oder der Aufbau von Netzwerken mit speziellen Eigenschaften wie beispielsweise einstellbaren Porengrößen.

Beide Ansätze werden im Folgenden in zwei unabhängig voneinander zu betrachtenden Teilen näher erläutert, wobei mit der Herstellung funktionalisierter Nanofaservliese für Anwendungen im Pflanzenschutz begonnen wird.

III Nanofasern als neuartige Träger von Pheromonen für Anwendungen im Pflanzenschutz

1. Theorie

1.1 Verwirrmethode im Modellsystem Weinberg

Welche Rolle die Nanotechnologie unter Verwendung von Polymernanofasern im Bereich des Pflanzenschutzes spielen kann, wird im Folgenden beschrieben und erläutert: Durch Schädlinge, die landwirtschaftlich genutzten Kulturpflanzen befallen, kann es zu enorme Ernte- bzw. Qualitätsverluste kommen, die im schlimmsten Fall zu Hungersnöten führen oder enorme wirtschaftliche Schäden verursachen. Um dies zu vermeiden bzw. die Ernteaussbeute um wirtschaftlichen Schäden vorzubeugen bzw. Ernteaussbeuten stetig zu steigern, setzt die moderne Landwirtschaft auf Pflanzenschutzmittel, welche die entsprechenden Schädlinge bekämpfen. Bei diesen Pflanzenschutzmitteln handelt es sich um Insektizide (gegen Insekten) und Akarizide (gegen Milben). Der Inlandsabsatz von Insektiziden und Akariziden stieg allein in der Bundesrepublik Deutschland im Zeitraum von 1994 bis 2007 von ca. 3000 auf ca. 10000 t an [5].

Insektizide und Akarizide können unter dem Begriff der Pestizide (nach engl. *pest*) zusammengefasst werden. Nützlinge wie Bienen, Wespen oder Schmetterlinge können diesen Pestiziden ebenfalls zum Opfer fallen, wodurch negative Folgen dieser Pflanzenschutzmittel auf das Ökosystem nur schwer abschätzbar sind. Um die Belastungen für die Umwelt und auch den Menschen zu minimieren, kommen verstärkt schonende Alternativmethoden zum Einsatz.

Eine dieser schonenden und nachhaltigen Methode ist die Verwendung von natürlichen, schädlingsspezifischen Sexuallockstoffen (sog. Pheromonen). Unter Pheromonen versteht man im Allgemeinen flüchtige, chemische Substanzen bzw. Botenstoffe, mit denen Insekten Informationen untereinander austauschen und dadurch Verhaltensänderungen auslösen [6-8]. Besonders bei der Partnersuche spielen Pheromone eine sehr große Rolle. Weibliche Insekten geben ihren Lockstoff ab, welcher von den Männchen bereits in sehr geringen Konzentrationen wahrgenommen und als Wegweiser zu den Weibchen genutzt werden kann. Einige Ansätze, Pheromone für Pflanzenschutzanwendungen zu nutzen, zielen im

Wesentlichen darauf ab, die Schadinsekten in Fallen zu locken oder sie zu verwirren (Verwirrtechnik oder Verwirrmethode) [9,10].

Die Funktionsweise der Verwirrtechnik basiert darauf, eine große Menge eines schädlings-spezifischen Pheromons auf einer zu schützenden Fläche auszubringen, so dass eine hohe Konzentration des Pheromons in Form einer Wolke auf dieser Fläche generiert wird. Männchen sind innerhalb dieser Wolke nicht mehr in der Lage Weibchen zu lokalisieren, wodurch die Partnersuche und damit die Vermehrung gestört bzw. verhindert werden. Die Pheromone sind, artenspezifisch, d.h. dass ein Pheromon ausschließlich auf die Männchen der bestimmten Art wirkt und keinen Einfluss auf andere Insekten zeigt. Die Verwirrmethode bietet also einen hochselektiven Pflanzenschutz gegen individuelle Arten von Schadinsekten.

Die Ausbringung und Verteilung der Pheromone im Feld kann über verschiedene Wege erfolgen. Zum Beispiel kann das Pheromon durch Versprühen speziell funktionalisierter Flüssigkeiten, mechanische Auftragung spezieller Partikel oder in Form von Ampullen (sog. Dispensern) im Feld ausgebracht werden [9,10].

Die mechanische Ausbringung des Pheromons, eingelagert in Partikel oder durch Versprühen, ist allerdings problematisch, da beide Varianten sehr sensibel auf äußere Einflüsse wie Regen oder Sturm reagieren, wodurch das Pheromon weggeschwemmt oder durch die Luftbewegung abgetragen wird. Die Landwirte sind somit je nach Wetterlage gezwungen, die Pheromone mehrmals pro Saison auszubringen, um den Schutz des Ernteguts aufrecht zu halten.

Eine weitere Möglichkeit Pheromone im Feld auszubringen, bieten die bereits erwähnten Dispenser. Diese können als Vorratgefäße verstanden werden, aus denen das Pheromon über mehrere Wochen heraus diffundiert. Diese Dispenser (siehe Abbildung 1.1) werden bereits erfolgreich gegen im Weinbau auftretende Schädlingsarten eingesetzt [11,12].



Abbildung 1.1: konventioneller Dispenser des Typs Isonet L+E (ShinEtsu Ltd) [13].

Bei den betreffenden Schädlingsarten im Modellsystem Weinberg handelt es sich um den Einbindigen Traubenwickler (*Eupoecilia ambiguella*) und den Bekreuzten Traubenwickler (*Lobesia botrana*, siehe Abbildung 1.2). Diese beiden europäischen Traubenwicklerarten verursachen jährlich einen immensen Schaden, da deren Larven sowohl die Blütenstände als auch die Trauben direkt angreifen und schädigen. Die geschädigten Bereiche (sog. Befallsnester) können Ausgangspunkte für Fäulnis wie z.B. Grauschimmel (*Botrytis*) sein, wodurch ein weitaus größerer wirtschaftlicher Schaden entsteht als durch den Fraß der Blüten und Trauben [13].

In der Regel durchlaufen beide Traubenwicklerarten in Deutschland zwei Generationen. Die Schädlinge überwintern in Puppen an den Rebstämmen. Nach dem Schlüpfen im Frühling legen die Weibchen ihre Eier hauptsächlich auf den Blüten der Weinreben ab. Die erste Generation tritt gewöhnlich im Zeitraum zwischen Mitte April bis Ende Mai auf, wobei es sich um eine Larvengeneration handelt, die als „Heuwurm“ bezeichnet wird. Im Zeitraum von Juni bis Juli tritt die zweite Generation auf, die als „Sauerwurm“ bezeichnet wird. In dieser zweiten Generation legen die Weibchen ihre Eier auf den bereits gewachsenen Trauben ab. Unter klimatisch günstigen Bedingungen kann eine dritte Generation auftreten, die als „Süßwurm“ bezeichnet wird [13].



Abbildung 1.2: Bekreuzter Traubenwickler (*Lobesia botrana*).
(Quelle: Staatliches Weinbauinstitut Freiburg/Breisgau).

Anhand von Flugverlaufskurven wurden die Zeiträume bestimmt, in denen die Männchen des Bekreuzten Traubenwicklers aktiv sind und sich auf Partnersuche begeben. Die Aktivitäten der Männchen sind über Zeiträume von einigen Wochen zwischen April und Oktober nachgewiesen worden [13].

Um den zuvor beschriebenen Schäden vorzubeugen, findet unter großem Aufwand die Verwirrmethode Anwendung. Damit eine erfolgreiche Verwirrung der Männchen im Weinberg erreicht wird, muss erstens eine für die Verwirrung ausreichend hohe Pheromonkonzentration, sowohl örtlich als auch zeitlich, auf dem Feld vorliegen und zweitens muss diese benötigte Pheromonkonzentration über den Paarungszeitraum der Insekten aufrechterhalten werden. Bei denen im Weinberg hauptsächlich verwendeten Pheromonen handelt es sich um (Z)-9-Dodecenylacetat (Z9-12AC) und um (E)-7-(Z)-9-Dodecadienylacetat (E7Z9-12AC). (Z9-12AC) wirkt selektiv auf den Einbindigen Traubenwickler, (E7Z9-12AC) zeigt eine selektive Wirkung auf den Bekreuzten Traubenwickler.

Praktisch wird so verfahren, dass die Pheromondispenser per Hand an den Weinreben befestigt und im Weinberg mit einem Abstand von ca. 5 m verteilt werden. Die täglich benötigte Abgaberate liegt bei ca. 500 mg pro Hektar und Tag [13].

Die Umsetzung der Verwirrmethode durch Verwendung der Dispenser zeigt allerdings einige Schwächen und Nachteile. Die Dispenser wirken im Weinberg als Punktquellen. Dies bewirkt, dass über die Fläche des Weinberges starke Konzentrationsunterschiede des Pheromons herrschen. Solche Inhomogenitäten beruhen darauf, dass die Pheromonkonzentration in unmittelbarer Nähe des Dispensers außerordentlich hoch sein muss, da sie dementsprechend mit zunehmender Entfernung zum Dispenser absinkt. Erreicht die Pheromonkonzentration die für die Verwirrung minimal notwendige Konzentration, muss in entsprechender Entfernung der nächste Dispenser platziert werden, um den Verwirreffekt aufrecht zu erhalten. Schematisch ist dies in Abbildung 1.3 gezeigt.

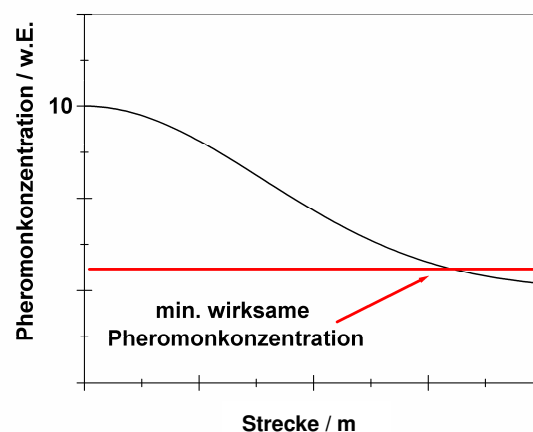


Abbildung 1.3: Wirkungsweise eines Pheromondispensers als Punktquelle.

Die Entfernung zwischen den einzelnen Dispensern liegt, wie bereits erwähnt, im Bereich weniger Meter. Das Aushängen der Dispenser durch Handarbeit ist daher mit einem enormen Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden.

Es gilt für diese Probleme und Nachteile geeignete Alternativen zu erforschen und zu entwickeln. Dieser Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich im Rahmen eines Forschungsprojektes der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) mit einem Lösungsansatz der oben genannten Probleme, die derzeit in der Verwirrtechnik im Weinberg auftreten. Dieser Ansatz zielt darauf ab, einen neuartigen Träger für Pheromone zu entwickeln, der

1. das Pheromon einlagert und gegen Witterungseinflüsse wie Wind oder Regen schützt bzw. ein Fortspülen oder Auswaschen des Pheromons verhindert,
2. das Pheromon kontrolliert über einen Zeitraum von mehreren Wochen witterungsunabhängig freisetzt,
3. eine homogene Verteilung des Pheromons im Weinberg ermöglicht, wodurch eine enorme Einsparung der auszubringenden Menge resultieren würde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob Polymernanofasern diese Anforderungen erfüllen können und, ob dadurch eine Verbesserung der Verwirrmethode im Weinberg zu verwirklichen ist.

1.2 Nanofasern als neuartiges Trägermaterial für Pheromone

Das Konzept, dass hier vorgestellt wird, zielt darauf ab, Nanofasern als Trägermaterial für Pheromone im Modellsystem Weinberg zu verwenden und zu etablieren. Dabei muss der Pheromonträger auf Nanofaserbasis im Allgemeinen zwei wesentliche Anforderungen erfüllen. Einerseits muss das Pheromon in den Fasern eingelagert und wieder freigesetzt werden können, andererseits muss der Träger eine gewisse mechanische und chemische Stabilität aufweisen, um Umwelteinflüssen standzuhalten. In der Medizin werden bereits Nanofasern als Träger für Medikamente und deren kontrollierte Freisetzung verwendet [14-19]. Für Freilandanwendungen im Weinberg werden weitere Ansprüche an den Pheromonträger auf Nanofaserbasis gestellt. In der Natur zeichnen sich Spinnenfäden (und -netze) durch hervor-

ragende mechanische Eigenschaften unter extremen Witterungsbedingungen wie Sturm, Starkregen, Hagelschauern und starker Sonneneinstrahlung, sowie biologischer Abbaubarkeit aus. Es wird erwartet, dass Nanofasern aus geeigneten Materialien solche Spinnfäden und Gespinnste nachahmen könnten. Durch eine hauchdünne und homogene Verteilung dieser pheromonbeladenden Nanofasern im Weinberg, könnten entscheidende Vorteile gegenüber konventioneller Methoden erreicht werden: Erstens könnte eine sehr viel homogenere Pheromonwolke bzw. -konzentration auf der zu schützenden Fläche generiert werden, wodurch zweitens die absolute auszubringende Menge des Pheromons reduziert werden könnte. Dies kann anhand der Abbildung 1.4 verdeutlicht werden.

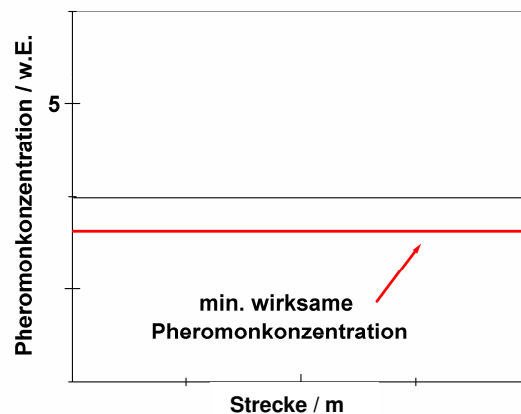


Abbildung 1.4: Wirkungsweise homogen verteilter Nanofasern mit Pheromonbeladung.

Es wird erwartet, dass die auszubringende Menge des Pheromons homogen über die Nutzfläche verteilt, nur leicht oberhalb der minimal wirksamen Menge bzw. Konzentration liegen und nicht mehr wie bei Verwendung der Dispenser eine Strecke von mehreren Metern „überbrücken“ muss. Um eine Vorstellung der absoluten auszubringenden Menge des Pheromons und auch des Trägermaterials zu erhalten, wird im Folgenden eine grobe theoretische Abschätzung vollzogen. Einige Insekten wie z.B. der Seidenspinner (*Bombyx mori*), sind in der Lage, bereits 1000 Moleküle seines spezifischen Pheromons pro Kubikzentimeter zu detektieren [20].

Für eine erfolgreiche Verwirrung von männlichen Schädlingen wird angenommen, dass 10^5 bis 10^6 Pheromonmoleküle pro Kubikzentimeter vorliegen müssen. Dementsprechend müssen, bezogen auf einen Hektar (mit $100 \cdot 100 \cdot 1 \text{ m}^3$), 10^{15} bis 10^{16} Moleküle vorliegen. Es wird weiter angenommen, dass auf dem Feld durch Umwelteinflüsse wie z.B. Wind, in jeder Minute diese Molekülanzahl abgetragen wird und deshalb von einem Träger erneut freigesetzt

werden muss. Für einen Freisetzezeitraum von 100 Tagen (bzw. $1.5 \cdot 10^5$ Minuten) bedeutet dies, dass $1.5 \cdot 10^{20}$ bis $1.5 \cdot 10^{21}$ Moleküle freigesetzt werden müssen. Bezogen auf ein Molekulargewicht des Pheromons von 200 g/Mol berechnet sich eine absolute Pheromonmenge von 0.05 bis 0.5 g, die über diesen Zeitraum freigesetzt werden muss. Wird von dieser Pheromonmenge mit einer Beladung in Nanofasern von 33.3 wt% ausgegangen, müssen lediglich 0,1 bis 1 g Polymer als Trägermaterial pro Hektar verwendet und ausgebracht werden. Konventionelle Dispenser mit typischen Freisetzungsraten von 500 mg/ha und Tag geben, hochgerechnet auf 100 Tage, eine um den Faktor 100 höhere Menge des Pheromons ab.

Ziel der Untersuchungen war, Nanofasern mit spezifischen Insektenpheromonen zu beladen und ausreichende Freisetzezeiträume zu erreichen. Weiterhin sollen Methoden zur Ausbringung der pheromonbeladenen Nanofasern im Weinberg entwickelt werden. Dabei sind zwei Ansätze denkbar: Erstens kann die Nanofaserherstellung maschinell direkt im Freiland mithilfe einer speziellen Spinnvorrichtung, montiert an einem Traktor, erfolgen. Eine zweite Möglichkeit stellt die Beschichtung bestimmter Trägermaterialien unter kontrollierten Bedingungen mit Nanofasern dar. Diese funktionalisierten Materialien könnten anschließend maschinell ausgebracht werden. Die Herstellung der Nanofasern erfolgt in beiden Fällen über die Methode des Elektrosinnens, welche im Folgenden näher vorgestellt wird.

1.3 Nanofaserherstellung durch die Methode des Elektrosinnens

Die Methode des Elektrosinnens zur Herstellung von Fasern mit Durchmessern im Bereich weniger Mikrometer bis herab zu einigen Nanometern aus Polymeren beruht im Wesentlichen auf Patenten von J. F. Cooley (1902), W. J. Morton (1902) und A. Formhals aus dem Jahre 1929. J. F. Cooley und W. J. Morton gelang die Erzeugung winziger Flüssigkeitstropfen bei Anlegen einer elektrischen Spannung an einen Tropfen und A. Formhals beschrieb die Entwicklung einer Methode zur Herstellung „künstlicher“ Fäden durch Verwendung elektrischer Ladungen [21-23].

Diese Technologie wurde über die Jahre weiter entwickelt und erforscht. Aus dem Zeitraum zwischen 1930 bis 1990 sind allerdings nur sehr wenige Veröffentlichungen zugänglich. Zunehmend tauchen Publikationen auf, die bislang unter Verschluss gehalten wurde. [24, 25].

Erst mit Weiterentwicklungen entsprechender Analysemethoden (Elektronen- und Rasterkraftmikroskopie) und gesteigertem Interesse an Nanoobjekten erlebte diese Methode Ende der 1990er Jahre eine weltweite Renaissance, infolgedessen der Begriff des Elektrospinnens geprägt wurde. Bei der Methode des Elektrospinnens erfolgt die Faserbildung durch ein starkes, elektrisches Feld, welches zwischen einer Spindüse und einer Gegenelektrode angelegt ist. Schematisch ist das Grundprinzip in der folgenden Abbildung 1.5 gezeigt.

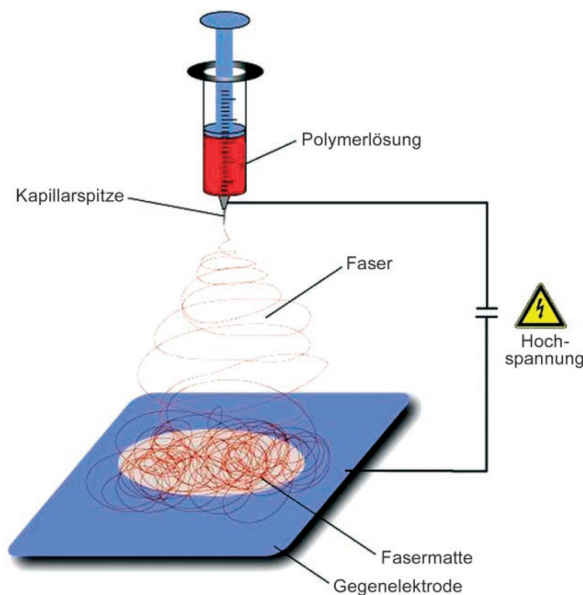


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung einer Einspritzenelektrospinnapparatur [26].

Eine zu verspinnende Lösung oder Schmelze eines oder mehrerer Polymeren, die sich in einem Vorratsgefäß -in diesem Fall in einer Spritze- befindet, wird durch eine Kanüle gedrückt. Zwischen der Kanüle (bzw. Elektrode) und einem Substrat (Gegenelektrode) wird ein Hochspannungsfeld mit typischen Feldstärken von ca. 1 kV/cm angelegt. Auf den aus der Kanüle austretenden Tropfen wirken zum Einen COULOMB-Kräfte und zum Anderen die Oberflächenspannung des Flüssigkeitstropfens selbst. Der Tropfen wird durch induzierte Ladungen stark verformt bis letztendlich die Oberflächenspannung des Tropfens überwunden wird und ein geladener Materiestrahl (engl. *jet*) austritt, welcher auf die Gegenelektrode beschleunigt wird. In der folgenden Abbildung 1.6 wird die zunehmende Verformung eines Tropfens in einem Hochspannungsfeld illustriert. Diese Verformung des Tropfens nimmt eine konusartige Form an und wird nach TAYLOR als TAYLOR-Konus bezeichnet [27].

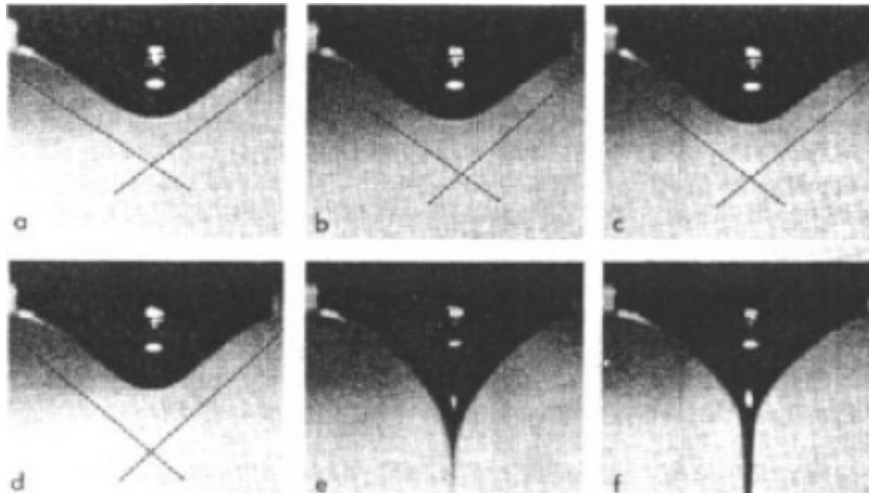


Abbildung 1.6: Entstehung des TAYLOR-Konus bei einer 16 wt %igen Polyethylen (PE)/Paraffinöl-Lösung. Die Feldstärke nimmt von Bild (a bis f) zu [27].

Der auf diese Weise entstandene und geladene Jet wird, wie bereits angesprochen, zur Gegenelektrode beschleunigt. Das Lösungsmittel verdampft bzw. die Polymerschmelze erkaltet rasch während des Fluges. Dabei folgt die Flugbahn zu Beginn einem linearen Verlauf. Nach typischerweise einigen wenigen Zentimetern durchläuft der Jet allerdings physikalische Instabilitäten, wodurch eine chaotische, spiralförmige Bewegung entsteht. Abbildung 1.7 a) gibt eine typische Flugbahn wieder.

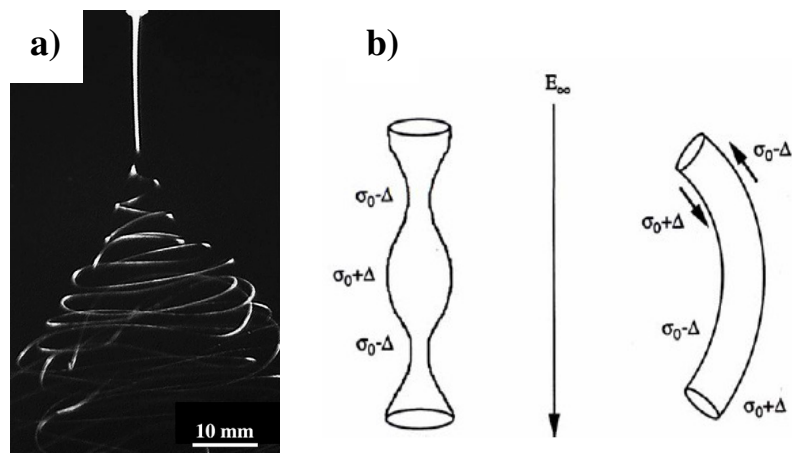


Abbildung 1.7: a) Fotografische Aufnahme eines geladenen Polymerjets und
b) schematische Darstellung der auftretenden Instabilitäten [28, 29].

Die auftretenden Instabilitäten basieren hauptsächlich auf Verschiebungen von gleichnamigen Oberflächenladungen bzw. deren Ladungsdichten und der daraus resultierenden elektrostatischen Abstoßung (Abbildung 1.7 b)). Durch eine Verschiebung der Oberflächenladungsdichte sind zwei grundsätzliche Szenarien bekannt. Erstens kann diese Verschiebung eine achsensymmetrische Instabilität hervorrufen, die der von Lord Rayleigh beschriebenen

Rayleigh-Instabilität grundsätzlich ähnelt [30-32]. Zweitens kann das elektrische Feld eine, wie in Abbildung 1.7 b) vereinfacht dargestellte, nicht achsensymmetrische Instabilität hervorrufen, die eine Auslenkung des Jets in laterale Richtung zur Folge hat und im weiteren Verlauf als Biegunstabilität (engl. *bending instability*) bezeichnet wird [29]. Diese Instabilitäten werden auch als sog. *conducting modes* bezeichnet.

Eine genauere Beschreibung und Erklärung für das Auftreten dieser Biegunstabilität kann durch Betrachtung des EARNSHAW-Theorems erfolgen, wonach ein statisches Magnet- oder elektrisches Feld nicht in der Lage ist, Objekte in einem stabilen Gleichgewicht zu halten. Entlang der Bewegungskordinaten eines elektrisch geladenen Jets sind die Ladungen aufgrund von COULOMB-Kräften nicht in der Lage einen stationären Zustand zu erreichen, demnach ist dieser Zustand instabil. Veranschaulicht werden kann dies anhand folgender Überlegung: Drei gleichnamige „fixierte“ Ladungen entlang eines geladenen Jets werden als die Punkte A, B und C definiert. Wird angenommen, dass die Ladungen A und C eine Kraft (F_A und F_C) auf Ladung B aus den entsprechenden entgegengesetzten Richtungen ausüben, kann Ladung B dieser Kraft aufgrund von COULOMB-Kräften nur durch eine Bewegung in lateraler Richtung (Kraft $F_B = F_A + F_C$) entfliehen. Graphisch kann dies in Abbildung 1.8 a) veranschaulicht werden.

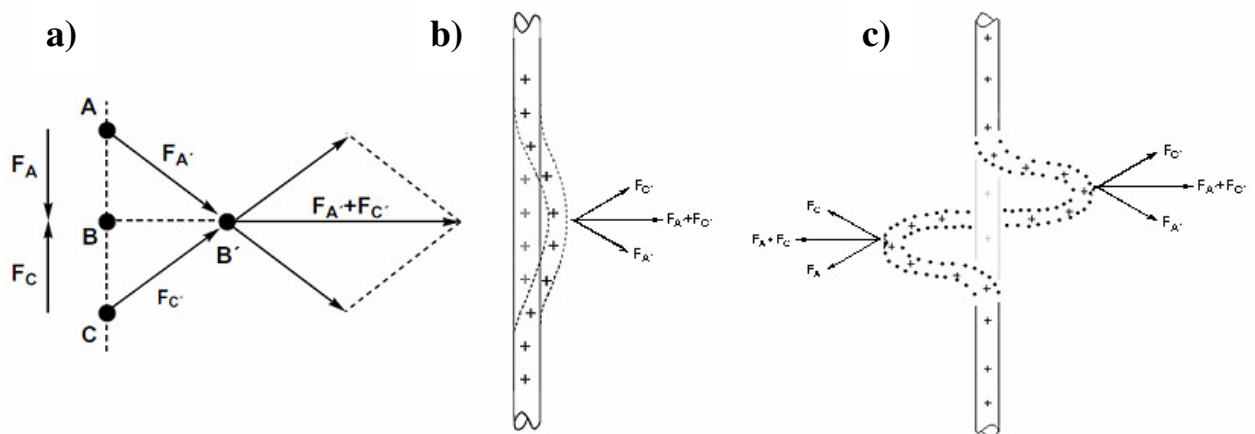
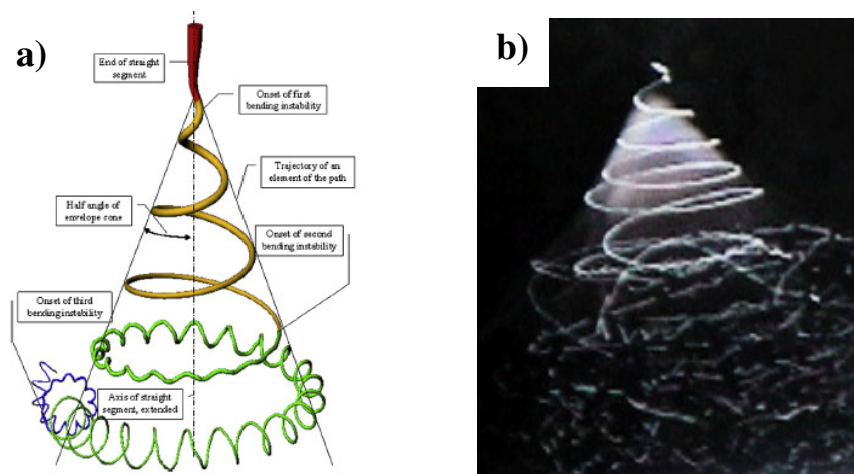


Abbildung 1.8: a) wirkende Kräfte und Verschiebungen von Punktladungen entlang eines Jets und deren Auswirkung auf Bewegungen des jets b) und c). (Verändert nach [32, 33].)

In Abbildung 1.8 b) und c) sind die unmittelbaren Folgen einer ersten solch minimalen Auslenkung bzw. Biegung des Jets erkennbar. Aufgrund des viskoelastischen Verhaltens und der Oberflächenspannung des Jets ist die laterale Bewegung einer einzelnen Ladung (Ladung B) limitiert, wodurch eine Auslenkung bzw. Bewegung (Undulation) eines größeren Jet-segmentes resultiert. Durch diese erste Biegung des Jets (Abbildung 1.8 b)) setzen aufgrund verbleibender Ladungen, die mit dem Jet transportiert werden, weitere Bewegungen bis hin zu

typischen Biegungsinstabilitäten ein (Abbildung 1.8 c)). Während des spiralförmigen Fluges zur Gegenelektrode verstreckt und verjüngt sich der Jet. Der Achse des Jets nimmt während dieser Bewegung eine orthogonale Position bezüglich der zuvor durchlaufenen Achse des linearen Jetsegmentes ein und weist ebenfalls sich verstärkende Undulationen auf. Solange eine weitere Verstreckung des Jets aufgrund ansteigender Viskosität durch Verdampfung des Lösungsmittels möglich ist, treten weitere „Generationen“ von Biegungsinstabilitäten auf. In Abbildung 1.9 ist dies einerseits graphisch, andererseits durch eine hochgeschwindigkeitsfotographische Aufnahme dargestellt.



**Abbildung 1.9: a) schematische und b) photographische
Darstellung weiterer Biegungsinstabilitäten [34].**

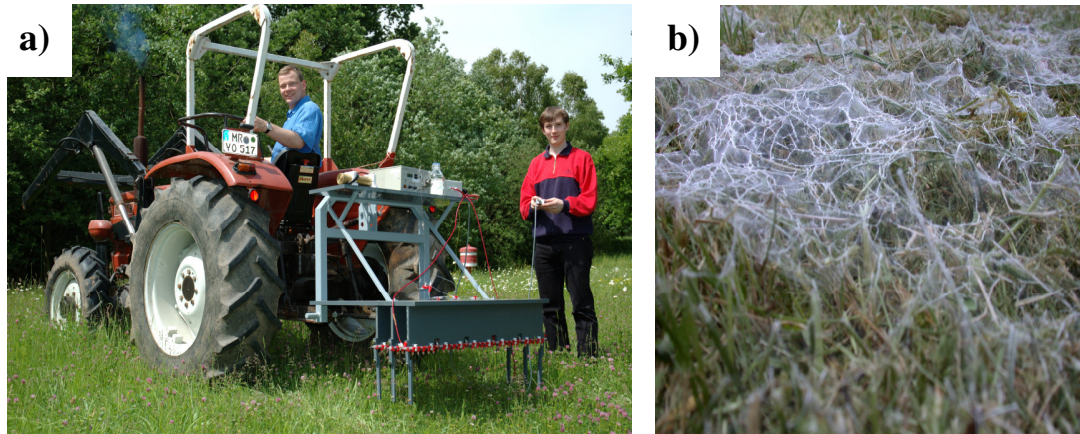
Der Faserherstellungsprozess bzw. die Ablage der Fasern auf die Gegenelektrode beim Elektrosplennen erfolgt äußerst schnell. Die Geschwindigkeiten, die im linearen Teil des Jets herrschen, also noch bevor eine starke Verstreckung des Jets aufgrund einsetzender Biegungsinstabilitäten eintritt, werden mit bis zu 5 m / s angegeben [34]. Hierauf wird im zweiten Teil dieser Arbeit explizit eingegangen. Die Geschwindigkeiten, mit denen sich der Jet bewegt, wenn die Biegungsinstabilitäten durchlaufen werden, können nur sehr schwer abgeschätzt bzw. gemessen werden. In der Literatur werden von Ablagegeschwindigkeiten von beispielsweise 40 m / s bis hin zu 186 m / s berichtet [35, 36].

Der Wert der Ablagegeschwindigkeit von 186 m / s geht aus folgender Überlegung der Autoren hervor: Wird eine Lösung eines Polymers (5 wt%) mit einer Durchflussrate von 1 mL / h versponnen, so werden 0.05 g einer „kontinuierlichen“ Nanofaser hergestellt. Durch die Dichte des Polymers (in diesem Fall $\rho = 1.17 \text{ g / mL}$) ergibt sich ein Polymervolumen von 0.043 mL. Wird angenommen, dass dieses Volumen innerhalb einer Stunde zu einer Nanofaser mit einem Durchmesser von 285 nm verarbeitet wird, resultiert eine Gesamtlänge der Faser von 669 km, die mit einer Geschwindigkeit von 186 m / s abgelegt wurde. Grundlage

dieser Überlegungen war die Nanofaserherstellung von Polyacrylnitril (PAN). Prinzipiell lassen sich allerdings (fast) alle löslichen, sowie schmelzbaren Polymere durch Elektrosponnen zu Mikro- und Nanofasern verarbeiten, wodurch diese Methode für eine Vielzahl möglicher Anwendungen äußerst attraktiv wird. Beispiele lassen sich in der Filter- und Textilindustrie, in der Faserverstärkung von Polymermatrices, in der Sensorik und Optoelektronik, in der Nachbildung von menschlicher Haut oder Knochen (*tissue engineering*), in der Wundheilung (*wound dressing*) sowie in der kontrollierten Medikamentenfreisetzung (*controlled drug delivery*) finden [35, 37-42].

Für eine wie in diesem Teil der Arbeit beschriebenen Anwendung von Nanofasern als Trägermaterialien für Pheromone und deren Einsatz im Freiland, bietet die Methode des Elektrosponnens einen weiteren Vorteil: Es konnte gezeigt werden, dass mithilfe einer Mehrspritzenprototypanlage (Abbildung 1.10 a) und b)), die an einem Traktor befestigt wurde, Nanofasern im Freiland bzw. auf Rasen abgelegt werden konnten [26].

In diesem speziellen Fall wurden Polymerlösungen auf Wasserbasis versponnen. Eine konventionelle Nutzung dieser Direktspinnmethode im Freiland kann auch nur durch Polymersysteme auf Wasserbasis erfolgen, um Umweltbelastungen durch Lösungsmittel zu vermeiden.



**Abbildung 1.10: Spezielle Elektrospinnanlage für
die direkte Ausbringung von Nanofasern auf Pflanzen [26].**

Für diese und auch viele andere Anwendungen ist es überaus wichtig, dass die Fasern zusätzliche, spezifische Eigenschaften durch bestimmte Funktionalitäten besitzen. In der Funktionalisierung von Nanofasern liegt ein weiterer großer Vorteil des Elektrosponnens. Durch Zugabe spezifischer Substanzen zu der Spinnlösung oder -schmelze können diese Substanzen, und die aus ihnen resultierenden Funktionalitäten auf die Fasern, übertragen werden. Dies erlaubt den Zugang zu einer weiteren Vielzahl möglicher, neuer Anwendungen. Elektrogespinnene Nanofasern können zudem eine breite strukturelle Vielfalt aufweisen und

je nach Wahl entscheidender Spinnparameter kontrolliert und gezielt hergestellt werden. Entscheidende Spinnparameter sind z.B. polymerspezifische Eigenschaften wie Molekulargewicht, deren Verteilung, die Lage des Glaspunktes, der Löslichkeit, sowie von der Viskosität und Viskoelastizität der Lösungen, ihre Konzentration, Oberflächenspannung, elektrischen Leitfähigkeit und Dampfdruck des Lösungsmittels. Des Weiteren spielen Umgebungsbedingungen wie beispielsweise die relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur eine Rolle.

Beim Elektrosponnen entstehen im Allgemeinen Nanofasern, die eine glatte Oberfläche und einen runden Querschnitt besitzen. Wird z.B. die Konzentration als einer der entscheidenden Spinnparameter variiert bzw. erniedrigt und unterschreitet sie somit einen bestimmten, materialabhängigen Grenzwert, werden Nanofasern mit Verdickungen (engl. *beads*) entlang der Faserachse hergestellt. Diese *beads* können in Einzelfällen eine fast ideale Tropfenform oder eine dornenähnliche Struktur aufweisen. Weitere Möglichkeiten sind, dass die Fasern entweder in Form flacher Bänder vorliegen oder eine zusätzliche Oberflächen- oder Porenstruktur besitzen. Einige Beispiele sind in Abbildung 1.11 anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt.

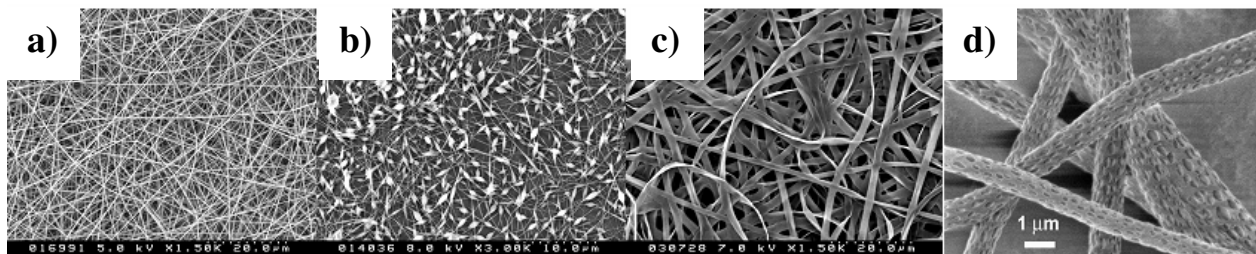


Abbildung 1.11: Verschiedene Fasermorphologien, die durch Elektrosponnen zugänglich sind.

a) glatte Fasern, b) Fasern mit *beads*, c) Bänder und d) poröse Fasern.

Im idealen Fall und unter der Annahme, dass der Spinnprozess ungestört und absolut kontinuierlich abläuft, ist es, wie bereits erwähnt, theoretisch möglich, dass sich nur eine einzige Faser bildet, die sich ungeordnet, chaotisch auf der Gegenelektrode ablegt. Diese statistische Ablage der Faser(n) kann der Abbildung 3.11 a) entnommen werden. Eine solche ungeordnete Fasermatte (Vlies) wird als „nonwoven“ bezeichnet. Diese Vliese zeichnen sich durch exzellente Eigenschaften aus wie z.B. durch einstellbare Porengrößen durch Wahl des Faserdurchmessers, durch hohe Gesamtporositäten (bei elektrogesponnenen Nanofaservliesen werden durch theoretische Betrachtungen und experimentellen Befunden Porositäten von über 90 % angegeben) sowie durch hohen Permeabilitäten [43].

Die Vlieseigenschaften können dabei durch die Wahl des Nanofasermaterials oder durch deren Struktur ebenfalls auf vielfältige Weise modifiziert und der jeweiligen Aufgabe und Anwendung angepasst werden. Das Elektrosponnen ist allerdings nicht auf die Herstellung solcher ungeordneter Vliese beschränkt. Mithilfe einer schnell rotierenden, zylinderförmigen Rolle, die als Kollektor verwendet wird, lassen sich Nanofasern mit einer Vorzugsorientierung herstellen. Solche orientierten Nanofasern können potentiell in Bereichen der Material- und Strukturverstärkung oder in der Gewebezüchtung Verwendung finden. Für diese und auch andere Anwendungen sind die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Nanofasern bzw. der orientierten und unorientierten Vliese von besonderer Bedeutung und werden im Folgenden detaillierter beschrieben.

1.4 Physikalische Eigenschaften von Nanofasern

Polymere zeichnen sich durch eine Vielzahl verschiedener Eigenschaften aus und können aufgrund von unterschiedlichem mechanischen Verhalten in vielen Bereichen eingesetzt werden. Durch die Methode des Elektrosponnens lassen sich, wie bereits angesprochen, Nanofasern aus verschiedenen Polymeren herstellen. Je nach verwendetem Material ändern sich dementsprechend auch die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Fasern. Das mechanische Verhalten kann hinsichtlich energie-elastischem (harte Polymere), visko-elastischem (weiche Polymere) oder entropie-elastischem (Elastomere) Verhalten z.B. durch Spannungs-Dehnungsexperimente untersucht werden. Im Fall von elektrogenesponnenen Faser-vliesen können solche Messungen einmal an völlig unorientierten Vliesen oder (winkelabhängig) entlang einer vorgegebenen Faserorientierung im Vlies erfolgen [35]. In Abbildung 1.12 ist eine typische Auftragung der angelegten Zugspannung als Funktion der Dehnung des Vlieses einer unorientierten (graue Kurve) im Vergleich zu einem orientierten Nanofaservlies (schwarze Kurve) aus Polyamid 6 (PA 6) zu sehen [35].

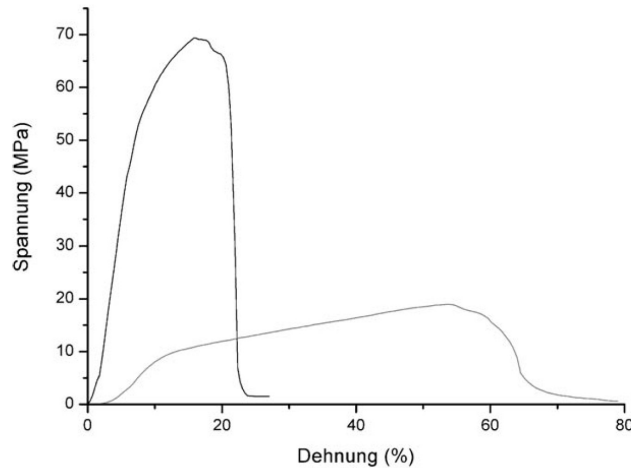


Abbildung 1.12: Spannungs-Dehnungskurve von einem unorientierten (graue Kurve) im Vergleich zu einem orientierten Nanofaservlies (schwarze Kurve) aus Polyamid 6 (PA 6). Die Spannungswerte wurden unter Berücksichtigung der effektiven Polymerquerschnitte im Vlies errechnet [35].

Aus Abbildung 1.12 ist zu erkennen, dass sich durch eine Orientierung der Fasern im Vliesmaterial die Spannungs-Dehnungseigenschaften drastisch ändern. Bei Fasern, die in Zugrichtung orientiert sind, erhöht sich die Zugfestigkeit von ca. 20 auf 70 MPa und die Dehnbarkeit sinkt von ca. 53 auf 18 % im Vergleich zur unorientierten Fasernmatte. Winkelabhängige Spannungs-Dehnungsexperimente (bezogen auf die Orientierungsrichtung eines Faservlieses) bestätigen diesen Befund [44]. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 1.13 dargestellt.

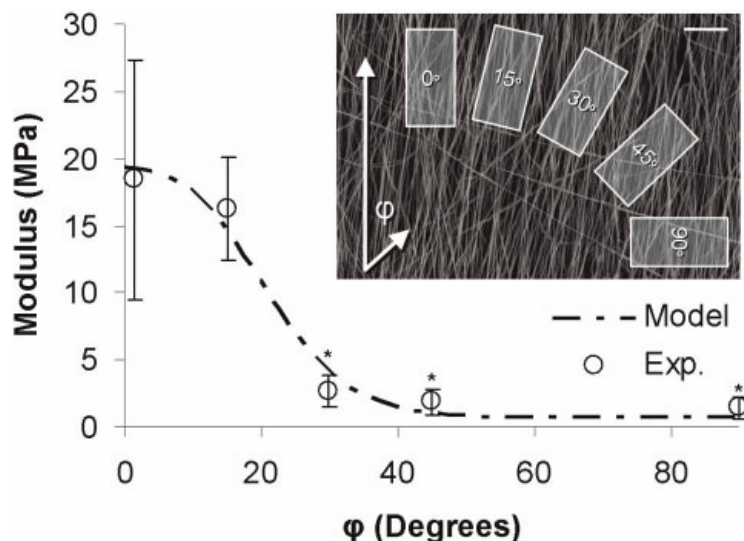


Abbildung 1.13: winkelabhängige Spannungs-Dehnungsexperimente an einem orientierten Faservlies aus Poly-ε-caprolacton (PCL) [44].

Aufgetragen ist in diesem Fall der berechnete Modul der Fasern gegen den Winkel der wirkenden Kraft im Bezug auf die Orientierung der Fasermatte. Der Modul (in diesem Fall der Elastizitäts-Modul) ist eine Kenngröße für Materialien und errechnet sich aus angelegter Spannung (als Kraft pro Fläche) und der Dehnung des Materials (als Längenänderung hinsichtlich der Ausgangslänge des Materials) zusammen. Bezogen auf die in Abbildung 1.12 dargestellten orientierten und unorientierten Faservliese aus PA 6 ergeben sich Dehnungsmoduln von 100 MPa (unorientiert) und bis zu 900 MPa (orientiert) [35].

Von entscheidender Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften wie Spannungs-Dehnungsverhalten von Polymeren ist die Kristallinität. Polymere sind in aller Regel teilkristallin. Eine Kristallisation setzt kristallisierbare Polymerketten voraus. Vernetzte oder stark verzweigte Polymere, ataktische Polymere und statistische Copolymere sind nicht kristallisierbar. Die Kristallinität von Polymeren hängt von einigen entscheidenden Faktoren ab wie z.B. den polymerspezifischen Eigenschaften wie Molekulargewicht, Länge und Struktur (Größe) von Seitenketten, ihrer Taktizität sowie intramolekulare Wechselwirkungen durch z.B. Wasserstoff-Brückenbindungen. Des Weiteren spielen die Kristallisationsbedingungen eine entscheidende Rolle sowie thermisches Verhalten und Vorgeschichte [3].

Der Faserbildungsprozess erfolgt beim Elektrosponnen innerhalb einiger Millisekunden. Dabei wirken einerseits hohe Scherkräfte auf die Polymerketten, andererseits findet aufgrund schneller Verdunstungsprozesse des Lösungsmittels (wenn aus Polymerlösungen gesponnen wird) eine schnelle Erstarrung des Polymermaterials statt [45]. Daraus geht hervor, dass durch den Herstellungsprozess das Material stark „abgeschreckt“ wird, wodurch die resultierende Struktur eine hohe Anzahl an Fehlstellen aufweisen kann. Dies steht im Konsens mit mikrostrukturellen Untersuchungen innerhalb elektrogesponnener Fasern aus Polyamid 4,6 [46, 47]. Von besonderem Interesse ist natürlich die Beantwortung der Frage, ob es durch die angesprochenen hohen Scherkräfte während des Spinnprozesses zu einer Orientierung oder Ausrichtung der Kristallite entlang der Faser kommt. Hierzu wurden unter anderem Untersuchungen von Dersch et al., sowohl an Faservliesen als auch an Einzelfasern aus Polyamid 6 (PA6) und Polylaktid (PLA), durchgeführt [48]. In der folgenden Abbildung 1.14 sind SAED (small-area electron diffraction) Diagramme entlang verschiedener Regionen einer PA 6 Einzelfaser dargestellt. Zu erkennen sind unterschiedliche Orientierungsgrade der Kristallite innerhalb der Faser. Zum Einen sind niedrigere, zum Anderen höhere Orientierungsgrade anhand von unterschiedlichen inhomogenen azimuthalen Verteilungen der Beugungsintensitäten des Elektronenstrahls zu erkennen.

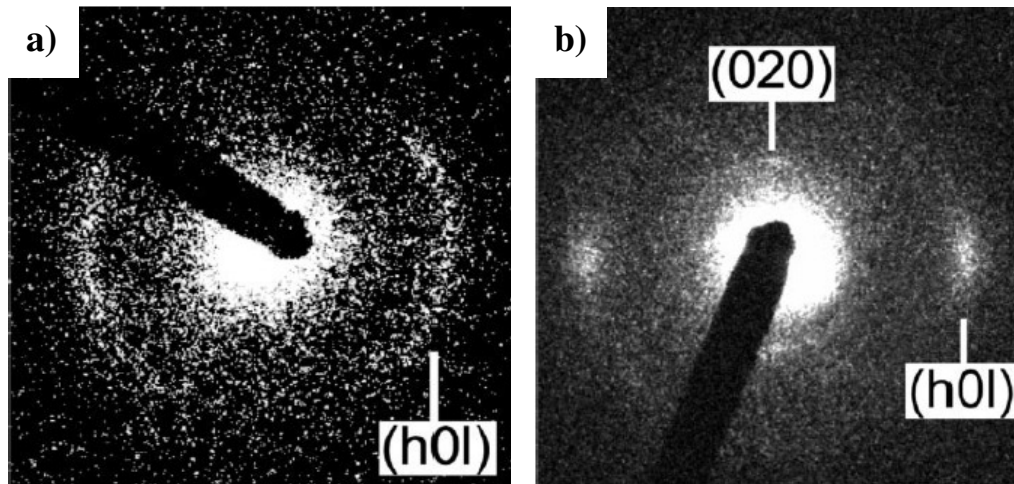


Abbildung 1.14: SAED-Diagramme entlang einer PA 6 Einzelfaser mit unterschiedlichem Kristallitorientierungen. a) niedrige und b) hohe Orientierungsgrade [48].

Diese Unterschiede der Kristallitorientierungen innerhalb einer Faser lassen sich auf Faserdurchmesserunterschiede zurückführen, denen verschieden starke Verstreckungen während des Faserherstellungsprozess vorausgingen. Entlang der Einzelfaser variiert der Faserdurchmesser von ca. 50 bis 100 nm. Hieraus geht hervor, dass der Orientierungsgrad der Kristallite innerhalb der Faser somit eine Funktion des Durchmesser ist, wobei höhere Orientierungen in dünneren Fasern vorliegen. Dies könnte auch im Zusammenhang mit Dünnschichten der Faseroberfläche stehen, die nach Jaeger et al. hohe Kristallitorientierungen (bei Polyethylenoxid PEO) aufweisen [49].

Allgemein gilt allerdings, dass bei einem Vergleich von konventionell hergestellten PA 6-Fasern (durch Schmelzextrusion) mit Faserdurchmessern von einigen 10 Mikrometern mit PA 6-Nanofasern keine gravierenden Unterschiede hinsichtlich Kristallitorientierungen auftreten, wenn extreme Deformationen der Extrusion folgen [48].

Weiter gilt allerdings auch, dass sehr hohe Kristallitorientierungen entlang der Fasern durch z.B. thermische Nachbehandlung erreicht werden können, wodurch die mechanischen Eigenschaften bzw. die Moduln stark ansteigen. Dabei gilt nach dem GRIFFITH-Bruchkriterium, dass Fasern mit kleinen Durchmessern sehr viel höhere Moduln aufweisen als Fasern mit größeren Durchmessern, sowie das Bulk-Material. In Abbildung 1.15 ist dieser Zusammenhang zwischen Bruchspannung und Faserdurchmesser dargestellt.

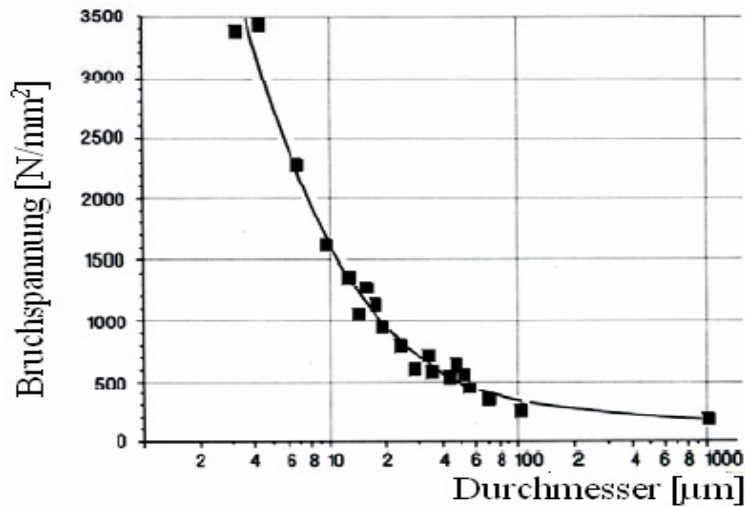


Abbildung 1.15: Bruchspannung von Fasern als Funktion des Durchmessers [50].

Einer Materialermüdung bzw. einem Bruch (in diesem Zusammenhang wird auch von einem Versagen des Materials gesprochen) geht die Entstehung von Rissen auf der Oberfläche bzw. innerhalb des Material voraus, die nach Überschreiten eines materialspezifischen Grenzwertes zum Bruch des Materials führt. Diese Risse entstehen bevorzugt an Fehlstellen des Materials (engl. *weakest link theory*). Bei Fasern treten solche Fehlstellen, wenn überhaupt, nur in sehr großen Abständen zueinander auf, wodurch die Tendenz für Rissbildung weiter eingeschränkt ist.

Für Dünnschichten und Fasern gilt allgemein nach dem GRIFFITH-Kriterium

$$\sigma \approx \sqrt{\frac{\gamma \cdot E}{d}} \quad (1)$$

mit σ = kritische Spannung, γ = Oberflächenenergie, E = Modul, d = Filmdicke bzw. Faserdurchmesser. Aus der Formel 1 geht hervor, dass erstens bei kleineren Durchmessern die kritische Spannung ansteigt bis letztendlich ein Grenzwert erreicht wird. Zweitens können keine Risse größer als d auftreten, wodurch eine Belastung vorerst nur den Bruch einer einzelnen Faser, nicht aber den Bruch des gesamten Faserverbundes bewirkt. Der oben genannte Grenzwert wird natürlich durch den Faserdurchmesser vorgegeben, der nicht unterhalb des dynamischen Durchmessers einer einzelnen Polymerkette liegen kann [51].

Von besonderem Interesse ist, dass Nanofasern im Allgemeinen hohe mechanische Stabilitäten aufweisen (je nach Kristallitorientierung, verglichen mit dem Bulk-Material), dabei gleichzeitig aber auch über eine hohe Flexibilität verfügen und keineswegs spröde sind.

In Abbildung 1.16 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Polylaktid-Faser (PLA) gezeigt, die einen Knoten enthält.

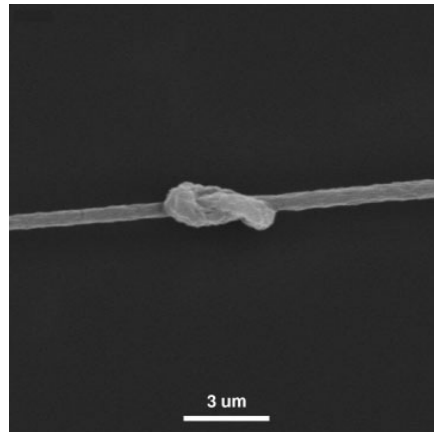


Abbildung 1.16: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Knotens entlang einer PLA-Faser [48].

Aus Sicht der mechanischen Eigenschaften kann angenommen werden, dass Polymernanofasern die Vorgaben bezüglich Stabilität für einen Pheromonträger und deren Anwendung im Freiland mit sich bringen könnten. Von großer Bedeutung ist weiterführend die Frage, wie ein Gasaustausch durch Nanofaservliese stattfindet bzw. wie die Durchströmung von Gasen durch Nanofaservliese erfolgt.

1.5 Strömungsverhalten von Gasen durch Nanofasermaterialien

Für die Verwendung von Nanofasermaterialien als Pheromonträger im Freiland ist nach den mechanischen Eigenschaften auch das Strömungsverhalten von Gasen (in diesem Fall Luft) durch diese Materialien von Bedeutung. Wie bereits in Abschnitt III 1.3 angesprochen, können Nanofaservliese hohe Porositäten und Permeabilitäten besitzen. Dies sollte sich ebenfalls positiv auf die Anwendung von Nanofasern als Träger für Pheromone im Freiland auswirken, wodurch die Beanspruchung des Materials bei starkem Wind minimiert ist. Folien oder Filme würden beispielsweise eine wesentlich höhere Anfälligkeit bei Sturm erfahren. Im Folgenden wird das Strömungsverhalten von Gasen durch Nanofaservliese bzw. die dabei auftretenden Effekte näher erläutert. Im Zusammenhang mit der Verbesserung von Filtermaterialien durch Nanofasern wurden folgende Überlegungen angestellt, die in Abbildung 1.17 grafisch verdeutlicht werden.

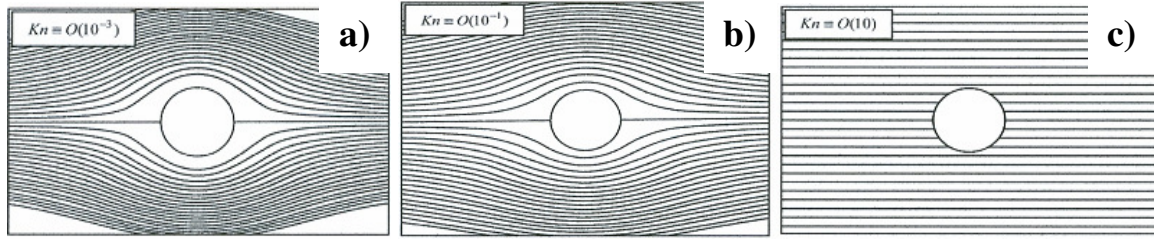


Abbildung 1.17: Strömungslinien entlang eines Faserquerschnittes bei KNUDSEN-Nummern von a) $K_n = 0.001$, b) $K_n = 0.1$ und c) $K_n = 10$ [52].

Dargestellt sind hier die Strömungslinien, die ein Gas beim Passieren einer Faser erfährt. Der Faserdurchmesser nimmt von Abbildung 1.17 a) bis c) stark ab, woraufhin sich die Strömungslinien bzw. -eigenschaften drastisch verändern. Aus der kinetischen Gastheorie geht hervor, dass im Fall von Mikrofasern ein kontinuierlicher Gasfluss um die Faser herum resultiert und sog. *no-slip* Bedingungen auf der Faseroberfläche herrschen. Diese Theorie verliert ihre Gültigkeit allerdings dann, wenn der Faserdurchmesser abnimmt und in ähnlichen Größenordnungen wie molekulare Bewegungen von Luftmolekülen liegt. In diesem Zusammenhang wird auch von *slip-flow* Bedingungen gesprochen [53, 54].

Dieses Phänomen wird auch als KNUDSEN-Effekt bezeichnet. Der Einfluss von den molekularen Bewegungen von Luftmolekülen, sowie deren Interaktion mit der Faseroberfläche im Strömungsfeld, kann durch sog. KNUDSEN-Nummern K_n charakterisiert werden. Sie ergeben sich nach

$$K_n = \frac{\lambda}{r} \quad (2)$$

mit λ = mittlere freie Weglänge des Gases, r = Radius der Faser. Die KNUDSEN-Nummern sind einerseits ein Maß für die Strömungsänderungen des Gases, wenn es das Material passiert, und andererseits für die Gültigkeit eines kontinuierlichen Gasflusses. Für $K_n < 0.01$ gelten die typischen Annahmen der kinetischen Gastheorie nach NAVIER-STOKES (also *no-slip* Bedingungen). Liegen die KNUDSEN-Nummern im Bereich $0.01 < K_n < 0.1$, beeinflussen Strömungsänderungen des Gases zunehmend den Gesamtgasfluss, wodurch die kinetische Gastheorie ihre Gültigkeit verliert. In diesen Bereichen findet ein Übergang zu den sog. *slip-flow* Bedingungen statt. Bei $K_n > 10$ versagt die kinetische Gastheorie letztendlich vollständig und der Gastransport kann als ein freier molekularer Fluss beschrieben werden. Unter diesen Bedingungen ist die mittlere freie Weglänge der einzelnen Moleküle sehr viel größer als der

Durchmesser des Materials (in diesem Fall der Faser) und wechselwirkt dementsprechend durch z.B. Stöße öfter mit dem Material als mit weiteren Gasmolekülen. Die mittlere freie Weglänge von Luftmolekülen unter Standardbedingungen liegt bei 69 nm [55].

Für elektrogesponnene Nanofasern (mit Durchmessern von wenigen 100 nm) bedeutet dies, dass durchaus KNUDSEN-Nummern im Bereich von ca. 0.1 bis 1 liegen können. Diese Eigenschaft von Nanofasern könnte, wie bereits erwähnt, überaus interessant sein für Filteranwendungen, aber auch für einen Einsatz im Freiland als Pheromonträger unter widrigen Umweltbedingungen wie z.B. starke Winde.

Der Transport von Gasen oder Substanzen allgemein durch Nanofaservliese und aus Nanofasern heraus ist ebenfalls für Anwendungen in der kontrollierten Wirkstofffreisetzung von großer Bedeutung.

1.6 Wirkstofffreisetzung aus Nanofasern

Wie Eingangs bereits erwähnt wurde, können durch die Methode des Elektrosinnens Nanofasern hergestellt werden, die auf vielfältige Weise funktionalisiert werden können. Dazu werden Wirkstoffe in die Fasern eingearbeitet, wodurch zahlreiche Anwendungen ermöglicht werden können. Viele dieser Anwendungen liegen in biomedizinischen Bereichen und zielen darauf ab, einen Wirkstoff an einem bestimmten Ort zu tragen und dort kontrolliert freizusetzen [14-19].

Der Wirkstoff kann dabei auf verschiedene Arten in die Fasern eingebettet werden. Entweder kann er in bestimmten Verhältnissen zu der Spinnlösung hinzu gegeben werden und dadurch in den Polymerfasern (homo- oder heterogen) vorliegen, oder sich im Kern von Kern-Schale-Fasern befinden. Diese Kern-Schale-Fasern lassen sich über eine Variante des Elektrosinnens (Co-Elektrosinnen) herstellen. Um spezielle Freisetzungsscharakteristika zu erfüllen kann je nach System und Anwendung entweder die eine oder die andere Variante bevorzugt werden. An einer Wirkstofffreisetzung können unterschiedliche Freisetzungsmechanismen beteiligt sein. Die häufigsten Freisetzungsprofile mesoporöser Materialien sind in der folgenden Abbildung 1.18 zusammengefasst.

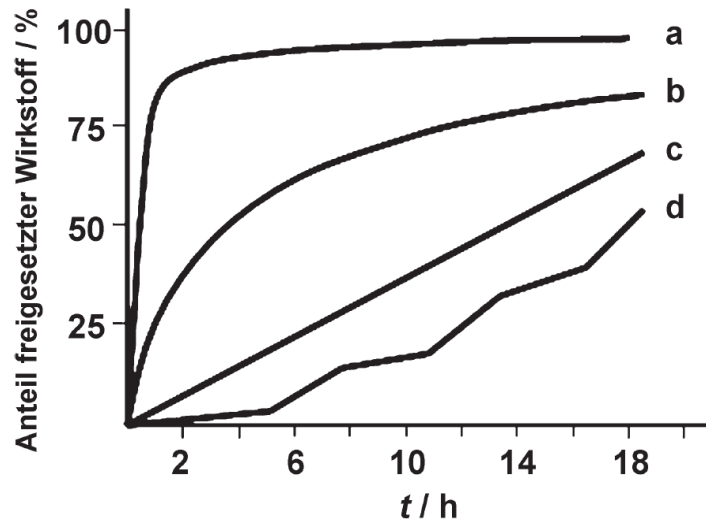


Abbildung 1.18: Wirkstofffreisetzung aus mesoporösen Materialien als Funktion der Zeit.

a) Freisetzungsprofil aus nichtfunktionalisierter Matrices (*burst release*), b) diffusions-kontrolliertes Freisetzungsprofil, c) lineares Freisetzungsprofil und d) stimuliresponsives Freisetzungsprofil [56].

In der Abbildung 1.18 sind verschiedene Profile einer Wirkstofffreisetzung als Funktion der Zeit schematisch dargestellt. Das durch a) gekennzeichnete Profil zeigt eine sprunghafte Freisetzung des Wirkstoffes innerhalb weniger Stunden (engl. *burst release*) und anschließend nur noch eine geringe Wirkstoffabgabe. Im Fall von akuten Infektionen oder Entzündungen kann eine solche Wirkstofffreisetzung durch nicht speziell funktionalisierte Materialien erforderlich und gewünscht sein. Das Profil in Abbildung 1.18 b) gibt den Verlauf einer diffusionskontrollierten Freisetzung nach Kinetik erster Ordnung wieder. Zu erkennen ist ein typischer exponentieller Verlauf. Die Kinetik erster Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, dass sich eine Größe, in diesem Fall der freigesetzte Wirkstoffanteil, mit einer Wachstumsrate nach

$$A_{\text{Wirkstoff}} \sim \frac{dA_{\text{Wirkstoff}}}{dt} \quad (3)$$

ändert. Das Profil in Abbildung 1.18 c) hingegen folgt einem linearen Verlauf. Die Freisetzung entspricht einer Kinetik nullter Ordnung, d.h. dass in diesem Fall die Freisetzung des Wirkstoffes nur von der eigenen Konzentration abhängt und sich pro Zeiteinheit um einen festen Betrag ändert. Dieser Mechanismus wird besonders für Langzeitfreisetzungen von Wirkstoffen bevorzugt. Ein Beispiel für die Freisetzung eines Wirkstoffes nach nullter Ordnung werden durch Balas et al. beschrieben [57].

Das in Abbildung 1.18 dargestellte Profil d) spiegelt die Wirkstofffreisetzung eines komplexeren, stimuliresponsiven Systems wider. Die Freisetzungsgeschwindigkeit in solchen Systemen kann durch externe Veränderungen gesteuert werden. Diese Einflussnahme kann z.B. durch Änderungen des pH-Werts oder der Temperatur sowie durch externe Magnetfelder oder Licht erfolgen [56].

Die in der Abbildung 1.18 dargestellten Freisetzungsprofile sind allgemein gültig. Entwickelt werden derzeit vielfältige Trägermaterialien, die eine Freisetzung zahlreicher Wirkstoffe im menschlichen Körper gezielt ermöglichen. Dabei werden die Wirkstoffsysteme an eine Freisetzung bei Körpertemperatur und bestimmten pH-Werten in Medien wie Wasser angepasst. Es wird erwartet, dass die Freisetzung von flüchtigen Wirkstoffen wie Pheromonen in das Medium Luft den gleichen grundlegenden Mechanismen folgt. Angenommen wird, dass das Pheromon diffusionskontrolliert aus Polymernanofasern freigesetzt wird und damit eine Freisetzungskinetik erster Ordnung besitzt. Äußere Einflüsse, wie Temperatur oder Wind, die einen Abtransport der freigesetzten Pheromone begünstigen, müssten demnach einen direkten Einfluss auf die Freisetzungskinetik zeigen. Wie in Abschnitt III 1.2 bereits angedeutet, ist für eine erfolgreiche Verwirrung der Schädlinge im Freiland eine ausreichend hohe Pheromonkonzentration (örtlich und zeitlich) nötig. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, wird eine Freisetzung angestrebt, durch die das Pheromon über mehrere Wochen witterungsunabhängig kontrolliert freigesetzt wird und demnach einer Freisetzungskinetik nullter Ordnung folgt. Für die Erreichung dieses Ziels müssen Nanofasern aus geeigneten Materialien mit Pheromonen beladen werden. Diese Materialien wurden unter verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt. Welche das sind, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

2. Systemauswahl

Die Materialien, aus denen ein neuartiger Träger für Pheromone entwickelt werden könnte, müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen (vergleiche Abschnitt III 1.1), je nachdem, welches Wirkungsprinzip und/oder Ausbringungskonzept erfüllt werden soll. Im Gegensatz zu Folien oder Fasermaterialien mit Faserdurchmessern einiger 100 µm bis hin zu einigen Millimetern werden durch Applikation von Nanofasern Vorteile erwartet: Es wird angenommen, dass durch eine homogene Verteilung pheromonbeladener Nanofasern auf den Nutzflächen eine deutliche Einsparung von Ressourcen erreicht werden kann. Durch Aufbringung dieser Nanofasern direkt auf die zu schützenden Pflanzen wird erwartet, dass die Pflanzen ungehindert weiterwachsen und Sonnenlicht ungestört aufnehmen können. Die Nanofasern würden in diesem Fall natürliche Spinnengewebe imitieren. Dieser Ansatz stellt das zu erreichende Ziel dar und basiert darauf, Nanofasern direkt im Freiland herzustellen und auf Pflanzen abzuscheiden. Zur Herstellung dieser Polymernanofasern eignet sich die Methode des Elektrosinnens (vergleiche Abschnitt III 1.3). Eine direkte Herstellung von Nanofasern im Freiland setzt die Verwendung von wasserlöslichen Polymeren voraus, die durch eine anschließende Nachbehandlung wasserunlöslich werden. Versuche werden im Rahmen des Projekts von Projektpartnern unternommen, z.B. Cellulosederivate hinsichtlich der Wasserlöslichkeit zu modifizieren bzw. Polyvinylalkohole durch Vernetzung wasserunlöslich zu machen. Dieser Ansatz stellt eine große wissenschaftliche Herausforderung dar und ist Bestandteil aktueller Forschung.

In dieser Arbeit wurden zwei alternative Ansätze verfolgt. Die im Folgenden vorgestellten Konzepte basieren auf einer Beschichtung von Trägermaterialien mit Nanofasern unter Laborbedingungen und anschließender Ausbringung auf den Nutzflächen. Es wurde sich für diese Ausbringungsvariante entschieden, um Fasern, die unter kontrollierten Bedingungen hergestellt wurden, im Freiland testen und erste Aussagen über die Wirksamkeit dieser neuartigen Applikation von Nanofasern treffen zu können.

Ein Ansatz besteht darin, relativ stabile Materialien wie z.B. Polyamid zu verwenden, welches in der Wachstumsperiode nicht abgebaut werden kann. Der Vorteil wäre, dass nicht mit Bruchstücken durch biologischen Abbau unter Freilandbedingungen zu rechnen ist, die ein Gesundheitsrisiko darstellen könnten. Der Nachteil wäre, dass kein Abbau stattfindet, wo-

durch potentiell eine Umweltbelastung auftreten könnte. Es wird darauf ankommen, wie viel Fasermaterial tatsächlich zum Einsatz kommen muss (siehe Abschnitt III 1.2).

Ein weiterer Ansatz geht von biologisch abbaubaren Polymeren aus wie z.B. von Cellulosederivaten (z.B. Celluloseacetat) oder speziellen Polyestern (z.B. Ecoflex). Der Vorteil wäre, dass die Polymermaterialien in der Natur abgebaut werden können. Es ist weiterhin möglich, diese Materialien chemisch zu modifizieren, wodurch beispielsweise die Abbauraten einstellbar werden. Ein Nachteil dieses Ansatzes könnte sein, dass während des Abbauprozesses Faserbruchstücke gebildet werden könnten, wodurch Risiken für Mensch und Umwelt resultieren könnten. Die Entstehung von Nanofaserbruchstücken und dadurch entstehende mögliche Risiken werden in Abschnitt III 5 diskutiert.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Polymersysteme Polyamid 6, Celluloseacetat und Ecoflex hinsichtlich Verspinnbarkeit, Pheromoneinlagerung und -freisetzung untersucht.

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Materialien

Bei den spezifischen Schädlingspheromonen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, handelt es sich einerseits um (Z)-9-Dodecenylacetat ((Z)-12AC) -spezifisch für den Einbindigen Traubenwickler- und andererseits um (E)-7-(Z)-9-Dodecandienylacetat (E7Z9-12AC), spezifisch für den Bekreutzen Traubenwickler. Die Strukturformeln beider Sexuallockstoffe sind in der folgenden Abbildung 3.1 dargestellt.

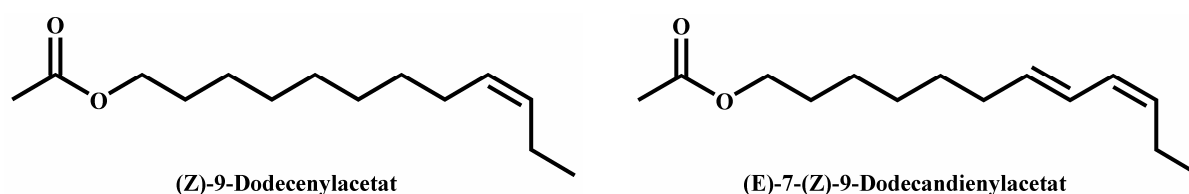


Abbildung 3.1: Verwendete Pheromone (Z)-9-Dodecenylacetat (Z9-12AC) und (E)-7-(Z)-9-Dodecandienylacetat (E7Z9-12AC).

Diese Pheromone wurden von der Trifolio-M GmbH für Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Durch Zugabe dieser Pheromone zu den verwendeten Spinnlösungen wurden die resultierenden Nanofasern funktionalisiert.

Die Nanofasern wurden aus drei verschiedenen Polymeren hergestellt. Bei den Polymeren handelt es sich um Polyamid 6 (PA 6, Ultramid B3, BASF, 18 000 g/Mol), Celluloseacetat (CA, Sigma Aldrich, 39.7 w% Acetylanteil, $M_n=50\,000$) und Ecoflex[®] (BASF, FBX 7011). Bei Ecoflex handelt es sich um einen kompostierbaren, weltweit zertifizierten Copolyester aus Therephtalsäure, 1.4. Butandiol und Adipinsäure, der bereits zu biologisch abbaubaren Mülltüten und Agrarfolien verarbeitet wird [58, 59]. Die chemische Struktur ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

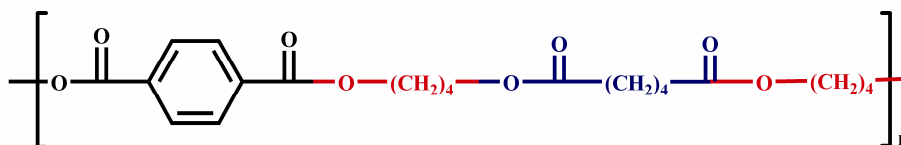


Abbildung 3.2: Strukturformel des Copolyesters Ecoflex.

Für die Elektrospleinnversuche wurden die Polymere in den entsprechenden Lösungsmitteln (ohne spezielle Aufreinigung) gelöst und versponnen. Zu Lösungen aus PA 6 und konz. Ameisensäure (20 wt%) wurden 20 wt% des Pheromons (Z9-12AC) hinzugegeben, zu Fasern verarbeitet und anschließend näher untersucht. In ähnlicher Weise wurde mit Lösungen aus CA und Aceton (10 wt%) und Ecoflex und Dichlormethan (12.5 wt%) bzw. Chloroform (10 wt%) verfahren. Zu diesen Polymer/Lösungsmittel-Systemen wurden bis zu 33.3 wt% der Pheromone hinzugegeben und zu Nanofasern verarbeitet, wobei zu Lösungen aus CA und Aceton das Pheromon Z9-12AC und im Fall von Ecoflex in DCM einzeln die Pheromone Z9-12AC und E7Z9-12AC zugegeben wurden. Die genannten pheromonbeladenen Nanofasern der verschiedenen Polymersysteme wurden durch Verwendung einer Einspritzen-Elektrospleinnanlage hergestellt. Lösungen aus Ecoflex in Chloroform wurde das Pheromon E7Z9-12AC zugegeben. Diese Lösung wurde an einer technischen Spleinnanlage zu Nanofasern verarbeitet und auf Hagelschutznetze als Trägermaterial abgeschieden. Diese beschichteten Träger wurden auf Versuchsflächen des staatlichen Weinbauinstituts in Freiburg durch den Kooperationspartner ausgebracht und anhand von Käfigversuchen auf Wirksamkeit unter realen Bedingungen untersucht.

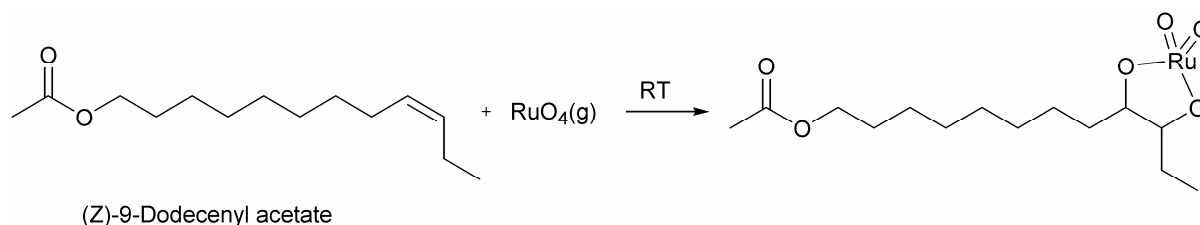
Die unter Laborbedingungen hergestellten pheromonbeladenen Nanofasern wurden durch die folgenden Methoden näher untersucht.

3.2 Verwendete Methoden

Um Faserdurchmesser und Fasermorphologie der einzelnen Polymersysteme (mit und ohne Pheromonzusatz) zu ermitteln, wurde sich der Digitalmikroskopie (Keyence VHX 100K) sowie der Rasterelektronenmikroskopie (REM, JEOL 7500F SEM, Japan) bedient. Fasern mit Pheromonzusatz wurden rasterelektronenmikroskopisch bei Temperaturen von -130 °C (Kryo-REM) untersucht, um ein Verdampfen des Pheromons im Hochvakuum und somit die Verunreinigung des Gerätes zu verhindern. Die Faserdurchmesser wurden mithilfe eines Computerprogramms (Image J 1.37v, USA) durch Vermessung von 100 Fasern bestimmt. Die erhaltenen Daten wurden in Microsoft Excel und Origin eingefügt und ausgewertet.

Um Aufschluss über die Einlagerung bzw. Verteilung des Pheromons in (oder auf) den Fasern der unterschiedlichen Polymersysteme zu erhalten, wurde eine weitere elektronenmikroskopische Methode, die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, JEOL), verwen-

det. Es bedurfte allerdings einer speziellen Behandlung der pheromonbeladenen Nanofasern. Über die Route einer Anfärbung (engl. *staining*) mit Rutheniumtetroxid (RuO_4) wurde das Pheromon selektiv innerhalb der Fasern mit einem „schweren“ Atomkern (Ru) markiert, wodurch in entsprechenden, selektiven Regionen innerhalb der Faser stärkere Kontraste erhalten werden. In der folgenden chemischen Gleichung ist die Anfärbung/ Markierung des Pheromons mit RuO_4 dargestellt.



**Abbildung 3.3: Rutheniumtetroxid-Markierung des Pheromons für
transmissionselektronen- mikroskopische Untersuchungen.**

Die Anfärbung mit RuO_4 findet aus der Gasphase statt und stellt dadurch eine elegante Methode dar, selektive Bereiche ($\text{C}=\text{C}$ Doppelbindungen) ohne verbleibende Verunreinigungen zu markieren. Durch Reaktion von einer Spatelspitze (ca. 30 mg) Ruthenium (III) trichlorid (RuCl_3 , Sigma Aldrich, Rutheniumanteil 45-55 %) und ca. 0.2 mL Natriumhypochlorit-Lösung (NaClO_3 Sigma Aldrich, 10-13 %, reaktives Chlor) entsteht $\text{RuO}_4(\text{g})$ in einer Reaktionskammer. In dieser RuO_4 Atmosphäre werden die entsprechenden Fasern auf Kupfernetzen (engl. *copper grids*, Quantifoil) für bis zu 15 Minuten gelagert.

Die Bestimmung der maximalen Pheromonbeladung der Fasern bzw. die Bestimmung der verbleibenden Pheromonmenge in den Fasern erfolgte durch thermogravimetrische Analysen (TGA, Mettler TGA/SPTA851e). Die Proben (aus PA 6 und CA) wurden von 25 bis 800 °C mit 10 °C / min unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizt und der Gewichtsverlust der Proben aufgenommen. Die Ecoflex-Fasern wurden von 25 bis 500 °C mit gleicher Heizrate erwärmt, da bereits Temperaturen von 500 °C ausreichen, um einen Polymerabbau >90 % zu erreichen.

Für die Freisetzungsversuche wurden pheromonbeladene PA 6- und CA-Fasern bei Raumtemperatur (RT) unter *in vitro*-Bedingungen (in Kunststoffpetrischalen) gelagert. Pheromonbeladene Ecoflex-Fasern wurden in einem offenen System bei RT gelagert. In beiden Fällen sind in bestimmten Zeitabständen von ca. 7 Tagen Proben entnommen und thermogravimetrisch untersucht worden. Für beide Versuchsbedingungen können keine Luftaustauschraten angegeben werden.

3.3 Kooperationspartner

Das in diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit beschriebene Vorhaben, Nanofasern als neuartiges Trägermaterial für flüchtige Signalstoffe (Pheromone) zu verwenden und im Modellsystem Weinberg einzusetzen, war Teil eines Verbundprojektes. Die Finanzierung erfolgte durch das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) unter Verwaltung des Bundesamtes für Landwirtschaft und Ernährung (BLE, Dorothee Hahn). Enge Forschungsk Kooperation bestand zur Justus-Liebig-Universität Giessen (Dr. Detlef Hein, Prof. Dr. Hans Hummel, Prof. Dr. Günter Leithold), dem Julius Kühn-Institut Kleinmachnow und Berlin, (Dr. Holger Beer, Dr. Sibylle Schroer und Dr. Anna Steindl, Dr. Thomas Strumpf, Prof. Dr. Christoph Reichmuth), dem Staatlichen Weinbauinstitut Freiburg (Dr. Michael Breuer) und Trifolio-M GmbH (Dr. Armin Kratt).

4. Ergebnisse

4.1 Pheromonträger aus Polyamid 6 Nanofasern

PA 6 ist ein Vertreter der Materialklasse, die dem zuvor beschriebenen ersten Ansatz folgt. Es ist unter vielen verschiedenen Bedingungen stabil. PA 6 ist ein teilkristallines Polymer und bildet beim Elektrosponnen aus Ameisensäure Fasern mit Durchmessern im Bereich von wenigen Nanometer bis in den Mikrometerbereich.

Vorab wurden elektrogesponnene PA 6-Faservliese aus Ameisensäure ohne Pheromonbeladung hergestellt. Dazu wurden drei verschiedene Konzentrationen von PA 6 in Ameisensäure (20, 25 und 30 wt%) unter konstanten Spinnparametern (Spannung 20 / -4 kV*, Abstand 15 cm, Raumtemperatur) hergestellt. Die Durchflussrate wurde für jede Konzentration so gewählt, dass ein kontinuierlicher Spinnprozess gewährleistet war und kein übermäßiges Tropfen unverbrauchter Polymerlösung auftrat. Typische Durchflussraten lagen bei 0.075 mL / h. Die elektrogesponnenen Faservliese wurden anschließend elektronenmikroskopisch untersucht. In der folgenden Abbildung 4.1 sind einerseits die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und andererseits die dazugehörige Faserdurchmesserverteilung am Beispiel der 20 wt%igen Lösung dargestellt.

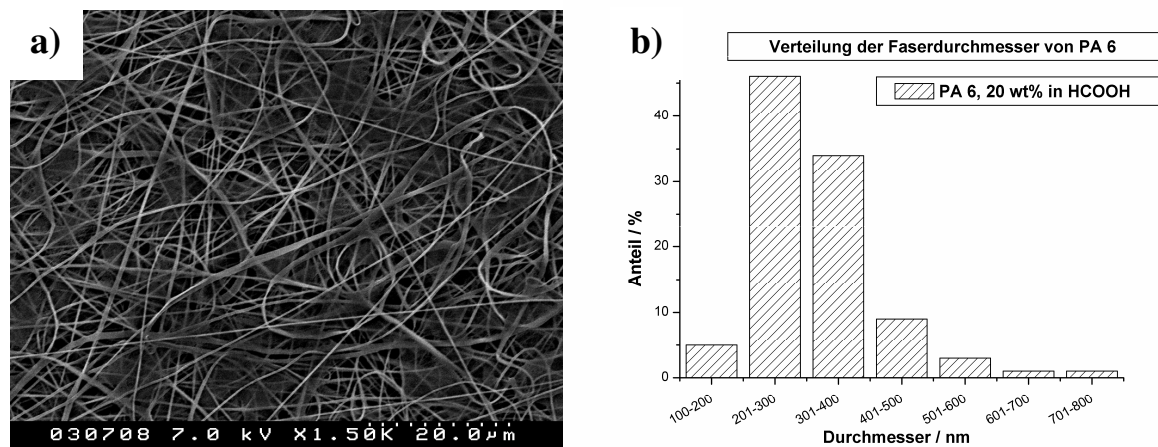


Abbildung 4.1: a) REM-Aufnahmen und b) Faserdurchmesserverteilung von PA 6-Fasern aus Lösungen von 20 wt% in Ameisensäure.

*: Spannung ist angegeben als positives Potential an der Elektrode und negatives Potential an der Gegenelektrode.

Aus Abbildung 4.1 wird erkennbar, dass durch Verspinnen einer 20 wt%igen Lösung von PA 6 in Ameisensäure Fasern erhalten wurden, die Durchmesser von ca. 100 bis 500 nm aufweisen. Vereinzelt kann das Auftreten von bänderähnlichen Strukturen beobachtet werden, welche ein für PA 6 typisches Verhalten bei Wahl geeigneter Polymerkonzentrationen ist und gezielt eingestellt werden kann. In Abbildung 4.2 sind PA 6-Bänder zu erkennen, die durch Verspinnen einer Lösung von 25 wt% PA 6 in Ameisensäure hergestellt wurden.

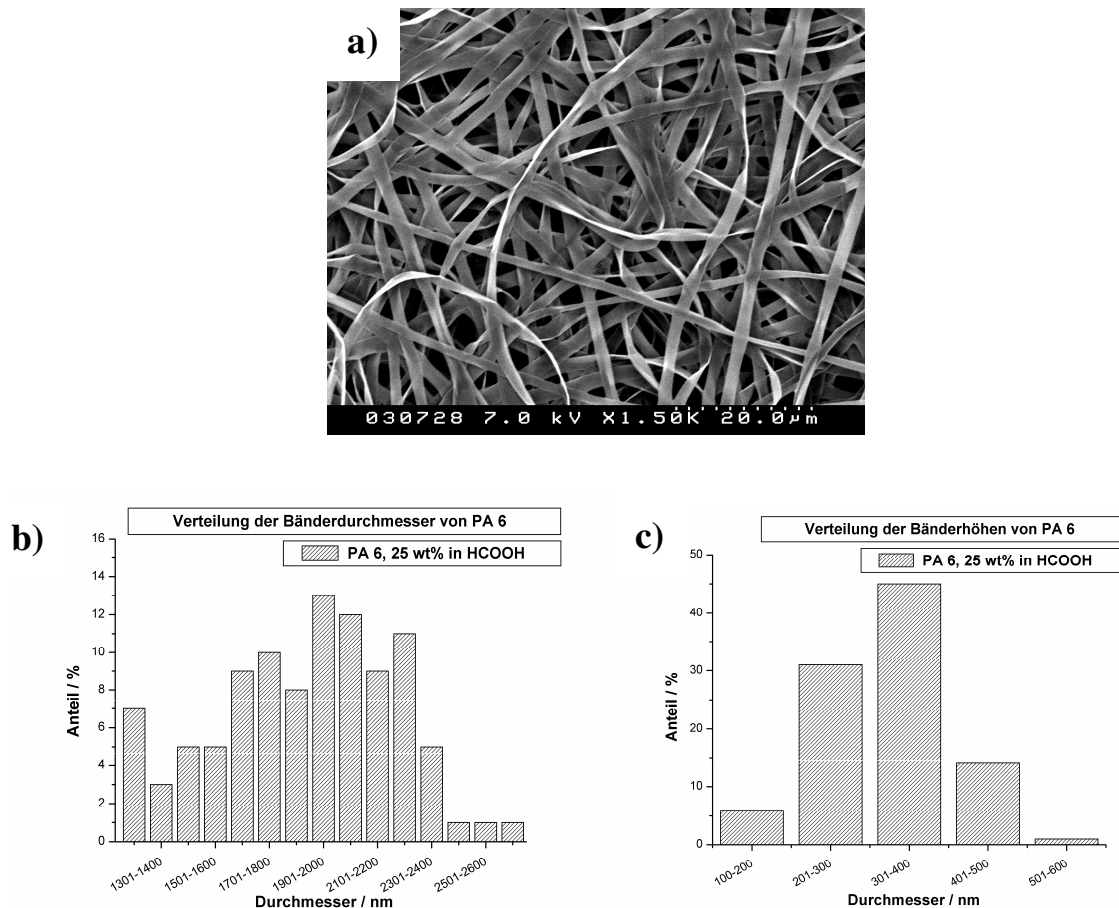


Abbildung 4.2: a) REM-Aufnahmen und Durchmesser- und Höhenverteilung von PA 6-Bändern (b) Breite und c) Höhe). Erhalten wurden die Strukturen durch das Verspinnen einer 25wt%igen Lösung in Ameisensäure.

Der Abbildung 4.2 kann des Weiteren die Verteilung der Bänderdurchmesser sowie die Verteilung der Bänderdicken entnommen werden. Die Breite der Bänder liegt in einem relativ großen Bereich zwischen ca. 1 bis 2,5 µm. Die Höhe der Bänder befindet sich allerdings in einem engen Verteilungsbereich zwischen ca. 100 bis 500 nm. Wird die Konzentration der Spinnlösung auf 30 wt% PA 6 in Ameisensäure erhöht, so werden wiederum Faserstrukturen

mit einer Durchmesserverteilung von ca. 1 bis 3 μm gebildet. Die Fasermorphologie und die entsprechende Durchmesserverteilung kann der Abbildung 4.3 entnommen werden.

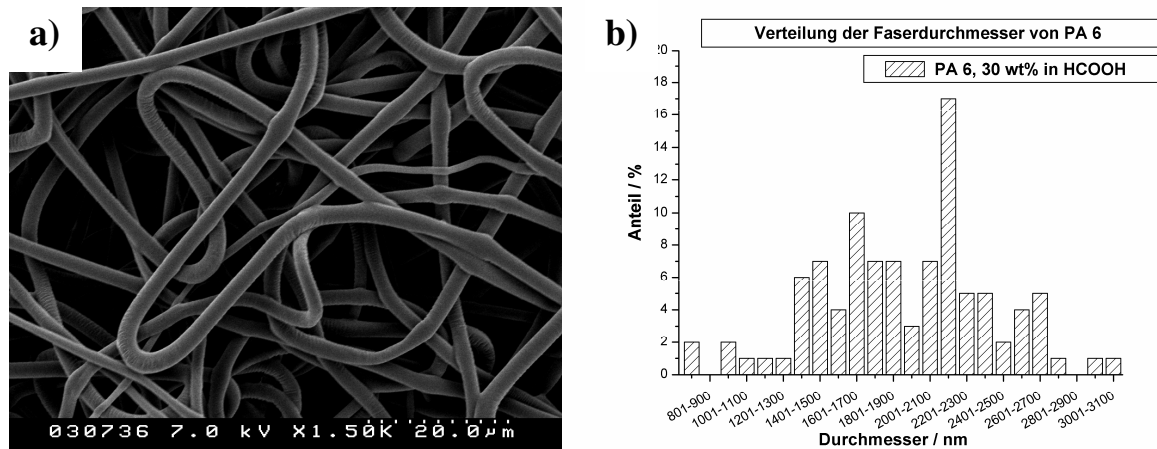


Abbildung 4.3: a) REM-Aufnahmen und b) Faserdurchmesser- und Faserdrehmomentverteilung von PA 6-Fasern aus Lösungen von 30wt% in Ameisensäure.

Zusätzlich können Oberflächenstrukturen auf den Fasern beobachtet werden, die vermutlich auf die Diffusion des Lösungsmittels beim Verdampfungsprozess zurückzuführen sind.

Anhand der in den Abbildungen 4.1 bis 4.3 dargestellten Ergebnisse können Veränderungen der Faserdurchmesser- bzw. Fasermorphologien in Abhängigkeit der Polymerkonzentration aufgezeigt werden. Für weitere Untersuchungen bezüglich Pheromonbeladung und Freisetzung wurde das System aus PA 6 und Ameisensäure mit einer Konzentration von 20 wt% weiterverwendet. Dieser Lösung wurde das Pheromon Z9-12AC zugegeben, sodass die resultierende Lösung einen Anteil von 20 wt% des Pheromons besitzt. Die Mischbarkeit des Pheromons in dem PA 6 /Ameisensäure System ist dabei begrenzt. Auch nach einer starken Durchmischung der Lösung traten nach einiger Zeit Phasenseparationsprozesse bzw. Entmischungen auf. Für die Elektrospleinversuche wurde die Lösung erneut durch Schütteln und Rühren kräftig durchmischt, in eine Spritze eingefüllt und zu Nanofasern bei Spannungen von 20 / -4 kV, einem Abstand von 15 cm und einer Flussrate von ca. 0.075 mL / h verarbeitet.

Durch den Pheromonzusatz werden die Eigenschaften der Lösung verändert und der Spleinprozess beeinflusst. In der folgenden Abbildung 4.4 sind zum Einen eine kryoelektronenmikroskopische Aufnahme und zum Anderen die dazugehörige Verteilung der resultierenden Faser- bzw. Bänderdurchmesser zu erkennen.

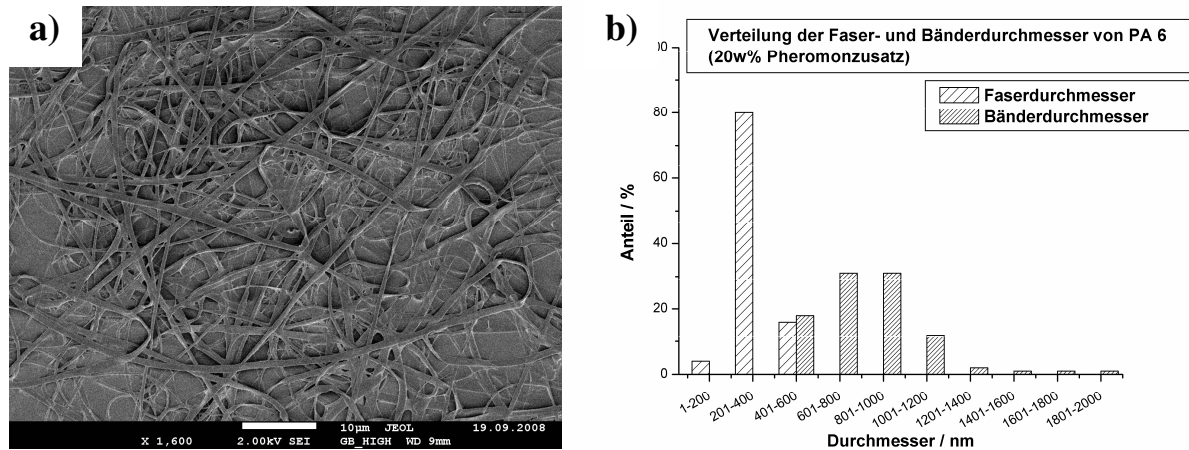


Abbildung 4.4: a) Kryo-REM Aufnahme von PA 6-Fasern und Bänder mit einem Pheromonzusatz von 20 wt% in der Spinnlösung und b) die dazugehörige Durchmesserverteilung.

Der Abbildung 4.4 kann entnommen werden, dass Fasern mit Durchmessern von ca. 200 bis 600 nm, sowie Bänder mit Durchmessern von ca. 400 bis 1200 nm hergestellt werden konnten. Für die Verwendung von Nanofasermaterialien als Pheromonträger ist eine wie hier gezeigte, breite Verteilung der Durchmesser und verschiedene Fasermorphologien durchaus erwünscht und prinzipiell nicht von Nachteil hinsichtlich einer Pheromonfreisetzung. Es wird angenommen, dass durch unterschiedliche Fasermorphologien die Pheromonfreisetzung möglicherweise beeinflusst werden kann. Bevor jedoch Freisetzungsversuche durchgeführt wurden, stand die Einlagerung des Pheromons in die Fasern im Vordergrund der Untersuchungen. Anhand der REM-Aufnahmen konnte die Fasermorphologie der pheromonbeladenen PA 6-Fasern gezeigt werden, nicht aber wie das Pheromon in den Fasern vorliegt.

Um dieser Frage nachzugehen, wurde sich der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bedient. Durch die zuvor beschriebene Phasenseparation des Pheromons in dem PA 6 / Ameisensäure-System wird eine Entmischung des Pheromons auch innerhalb der Fasern erwartet. Durch die in Abschnitt III 3.2 beschriebene Methode einer selektiven chemischen Markierung des Pheromons innerhalb der Fasern konnten anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen phasenseparierte Pheromonbereiche nachgewiesen werden. Abbildung 4.5 zeigt TEM-Aufnahmen von PA 6-Fasern mit und ohne Pheromonzusatz nach identischen Markierungsbedingungen mit RuO_4 .

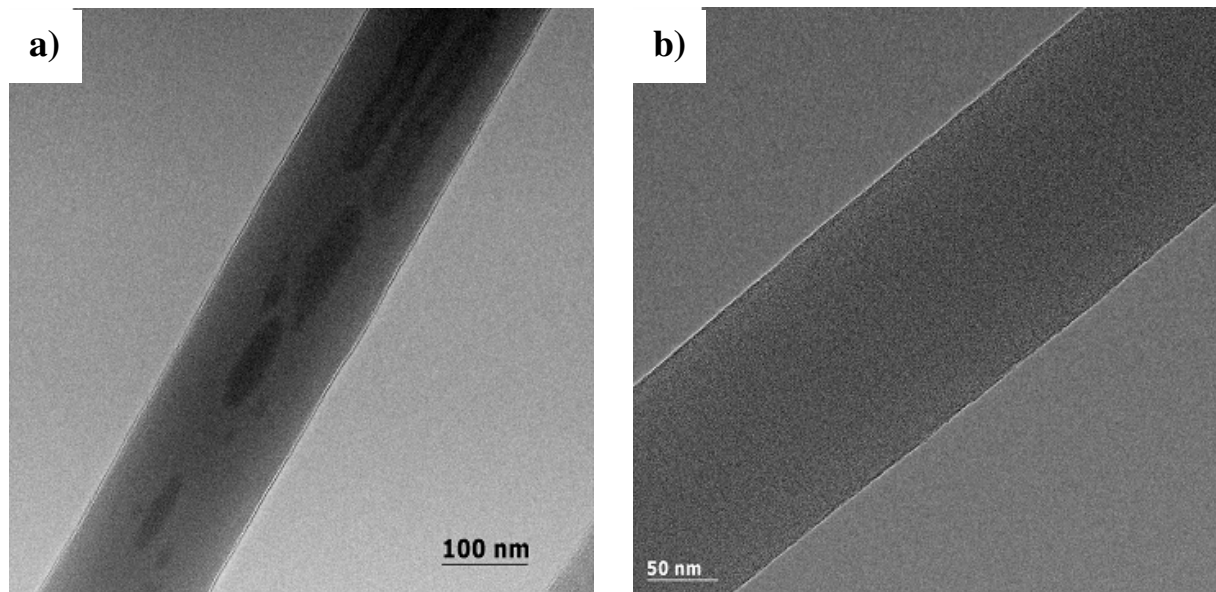


Abbildung 4.5: PA 6-Nanofasern: a) mit und b) ohne Pheromoneinschluß.

Im Vergleich zu PA 6-Fasern ohne Pheromonzusatz heben sich bei Fasern mit Pheromonzusatz kontrastreichere Bereiche ab. Dies entspricht den Erwartungen einer selektiven Markierung des Pheromons in der Polymermatrix, die sich unter den in Abschnitt III 3.2 beschriebenen Bedingungen nicht anfärben lässt. Aus den kontrastreicheren Bereichen ist eine inhomogene Verteilung des Pheromons in den Fasern erkennbar. Diese phasenseparierten Bereiche lassen sich auf eine binodale Entmischung des Pheromons in der PA 6-Matrix (bzw. dem Polymer / Lösungsmittelsystem) zurückführen. Die dispergierten Regionen haben Durchmesser, die im Bereich von ca. 20 bis 30 nm liegen und entlang der Faserachse auf einer Länge von ca. 100 bis 150 nm gestreckt werden. Diese Streckung der Regionen lässt sich auf die starken Verjüngungen bzw. Deformationen während der Faserbildung im Elektrospinnprozess zurückführen.

Weiterhin ist von entscheidender Bedeutung, wie viel Pheromon letztendlich in den Fasern eingeschlossen werden kann. Um Aufschluss darüber zu erhalten, wurden thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) durchgeführt. In der folgenden Abbildung 4.6 ist der thermische Abbau des Pheromons und von PA 6-Fasern mit und ohne Pheromonzusatz gezeigt.

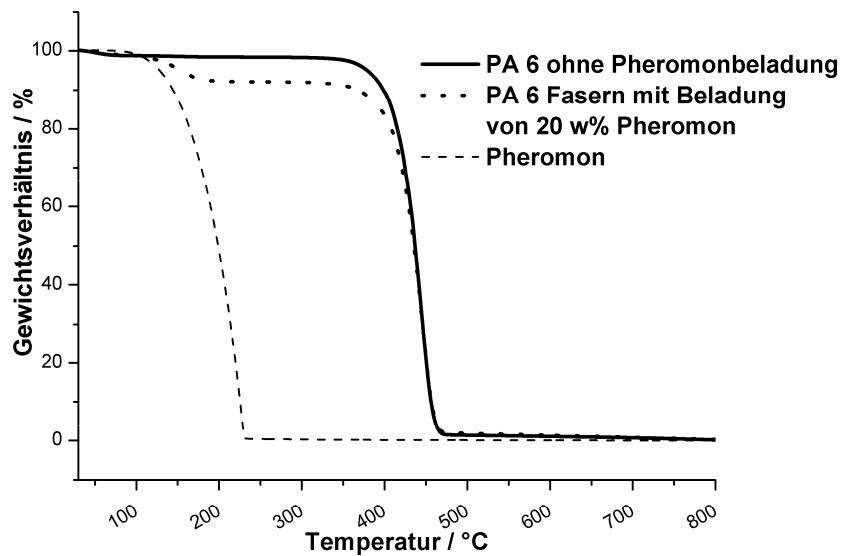


Abbildung 4.6: TGA-Kurven für PA 6-Nanofasern mit und ohne Pheromoneinschluss.

Die Proben wurden mit einer Heizrate von 10 °C / min aufgeheizt und der Gewichtsverlust wurde aufgenommen. Das Pheromon beginnt ab einer Temperatur von ca. 110 °C zu verdampfen. Bei Temperaturen von ca. 250 °C ist es vollständig verdampft. PA 6 baut thermisch bei Temperaturen oberhalb von ca. 400 °C ab, ist also demnach in Temperaturbereichen, in denen das Pheromon verdampft, weiterhin stabil. Pherommonbeladene PA 6-Fasern zeigen deshalb eine charakteristische Abbaustufe oberhalb von 110 °C, welche auf das Verdampfen des Pheromons aus den Fasern zurückzuführen ist. Die TGA-Messungen erwiesen sich demnach als geeignete Methode zur Ermittlung der Pheromonbeladung. Eine spektroskopische Bestimmung der Pheromonmenge würde ein erneutes Lösen der Nanofasern bzw. des Pheromons aus den Fasern verlangen. Dadurch würden zusätzliche Fehlerquellen in die Messungen eingebracht werden. Die Bestimmung der Pheromonmenge wäre ungenauer und mit einem höheren Arbeitsaufwand verbunden.

Die Untersuchungen zur maximalen Pheromonbeladung der Fasern haben gezeigt, dass aufgrund der oben beschriebenen Entmischungserscheinungen lediglich eine maximale Beladung von ca. 6 % bei diesem Polymersystem erreicht werden kann. Die erreichte Beladung beträgt lediglich ca. 31.5 %, bezogen auf die eingesetzte Menge des Pheromons. Dies kann auf die begrenzte Löslichkeit des Pheromons in dem PA 6 / Ameisensäure-System zurückgeführt werden. Der verbleibende Rest des Pheromons ist vermutlich bei der Herstellung der Fasern (durch Tropfen) verloren gegangen.

Von großem Interesse ist weiterhin, wie viel Pheromon über welchen Zeitraum aus den Fasern in die Luft freigesetzt wird. Um dies zu ergründen, wurden Vliese aus PA 6-Nanofasern mit Pheromonbeladung hergestellt, wobei das Ende der Spinnzeit als t_0 definiert wurde. Die Faservliese wurden in geschlossenen Kunststoffpetrischalen gelagert. Die Lagerbedingungen können als *in vitro*-Versuchsbedingungen angesehen werden. Ein Gasaustausch wurde lediglich durch regelmäßiges Öffnen der Schalen erreicht, allerdings ist dies auch ohne Öffnen prinzipiell möglich. In Zeitintervallen von ca. 8-10 Tagen wurden Proben entnommen und die verbliebene Menge des Pheromons durch TGA-Messungen ermittelt. Die folgende Abbildung 4.7 zeigt verschiedene TGA-Messungen verschiedener PA 6-Vliesen mit Pheromonbeladung nach unterschiedlichen Lagerungszeiten unter *in vitro*-Versuchsbedingungen bei Raumtemperatur.

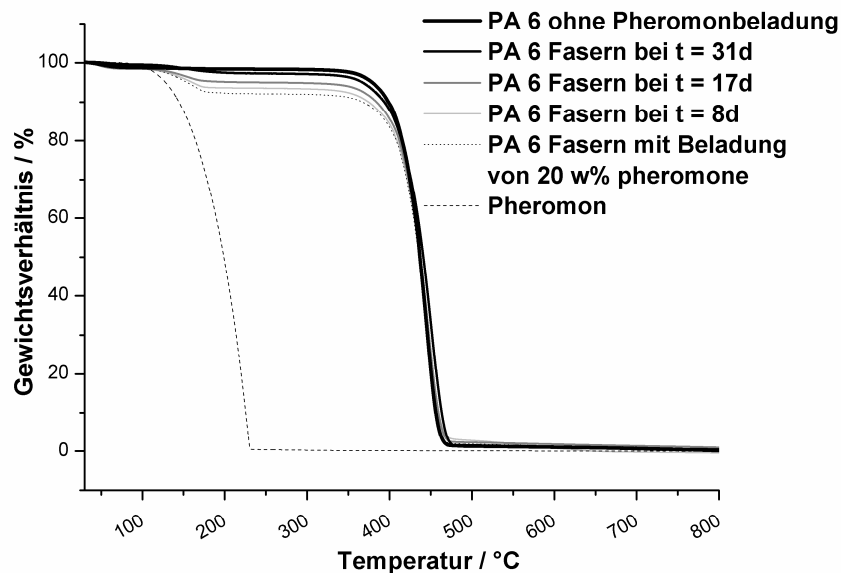


Abbildung 4.7: TGA-Kurven für PA 6-Nanofasern nach verschiedenen Lagerzeiten unter *in vitro*-Versuchsbedingungen bei Raumtemperatur.

Aus der Abbildung 4.7 ist ersichtlich, dass sich die Höhe der thermischen Abbaustufe von pheromonbeladenen PA 6-Fasern, bezogen auf PA 6-Fasern ohne Pheromonbeladung, verkleinert, je länger die Vliese gelagert wurden. Dies steht im Einklang mit einer immer geringer werdenden Pheromonmenge innerhalb der Nanofasern bei kontinuierlicher Freisetzung. Aus diesen TGA-Messungen kann somit die Freisetzung des Pheromons anhand der verbleibenden Menge innerhalb der Fasern ermittelt werden. Die folgende Abbildung 4.8 zeigt eine Auftragung des Pheromonanteils in den Fasern gegen die Lagerungszeit.

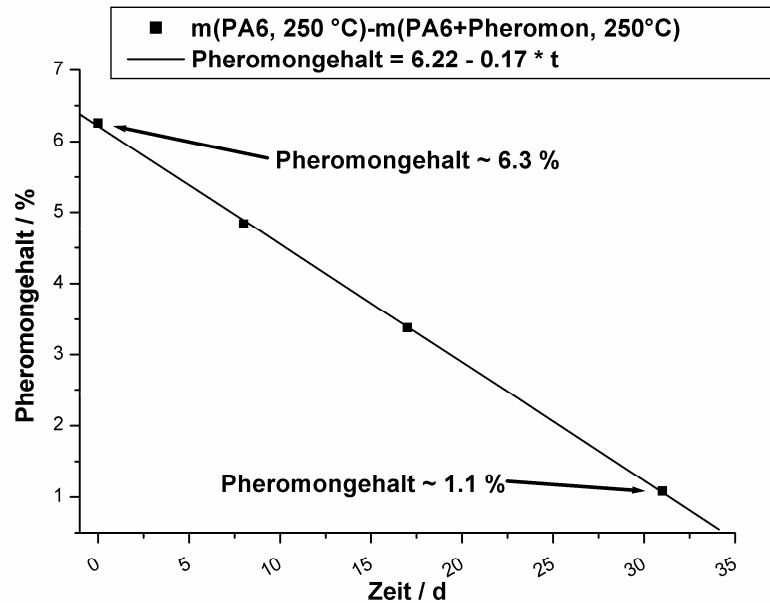


Abbildung 4.8: Ergebnisse von *in vitro*-Untersuchungen zur Freisetzung von Pheromonen aus den PA 6-Nanofasern.

Die Abbildung 4.8 zeigt die zeitliche Abnahme des Pheromonanteils innerhalb der PA 6-Nanofasern nach Freisetzungsversuchen, abgeleitet aus den TGA-Untersuchungen. In den *in vitro*-Untersuchungen erfolgt die Freisetzung nahezu linear und erstreckt sich über einige Wochen (bis 31 Tage). Dies widerspricht den Erwartungen eines diffusionskontrollierten Freisetzungsmechanismus (vergleiche Abschnitt III 1.5). Des Weiteren ist zu erkennen, dass unter Verwendung des PA 6/ Ameisensäure-Systems innerhalb von 31 Tagen das Pheromon nahezu vollständig freigesetzt wird. Umgerechnet auf ein Faservlies von 100 mg mit einer maximalen Pheromonbeladung von 6.3 % bedeutet dies, dass innerhalb von 31 Tagen ca. 5.2 mg des Pheromons mit ca. 1.3 mg pro Woche freigesetzt werden können. Allerdings gilt es die maximale Pheromonbeladung der Nanofasern zu erhöhen, um erstens eine Möglichkeit zu besitzen, den Freisetzezeitraum zu verlängern und zweitens eine mögliche Abgaberate des Pheromons zu erhöhen. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Polymersystem hinsichtlich Pheromonbeladung, Pheromoneinlagerung und Pheromonfreisetzung untersucht.

4.2 Pheromonträger aus Celluloseacetat Nanofasern

Ein zweiter denkbarer Vertreter für Pheromonträger auf Nanofaserbasis sind Cellulose-derivate, die (bezogen auf PA 6) relativ stabil sind, jedoch langfristig im Erdreich abgebaut werden können. Ein Vorteil dieser Material- bzw. Polymerklasse besteht darin, dass Umweltbelastungen praktisch nicht auftreten. Cellulose ist allgemein nur in speziellen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen wie N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMO) / Wasser oder N,N-dimethylacetamid / LiCl löslich [60, 61].

Aus diesem Grund wurde auf ein in organischen Lösungsmitteln gut lösliches Celluloseacetat (CA) zurückgegriffen. Angenommen wird, dass das Pheromon ebenfalls gut löslich in organischen Lösungsmitteln ist und somit prinzipiell in hohen Anteilen in Nanofasern eingearbeitet werden kann. Zuvor wurde jedoch nach einem geeigneten Spinnsystem gesucht, das die Herstellung von CA-Nanofasern erlaubt. Dazu wurden verschiedene Lösungen aus CA und Aceton auf Verspinnbarkeit getestet und Fasermorphologie bzw. Faserdurchmesser durch REM-Aufnahmen untersucht. Als ein geeigneter Weg stellte sich das Verspinnen von Lösungen mit einer Konzentration von 10 wt% Celluloseacetat in Aceton bei Spannungen von 15 / -2 kV, Abständen von 15 cm und Flussraten der Polymerlösung von ca. 0.3 mL / h heraus. In Abbildung 4.9 sind einerseits eine REM-Aufnahme und andererseits die dazugehörige Faser- (und *bead*-)durchmesserverteilung dargestellt.

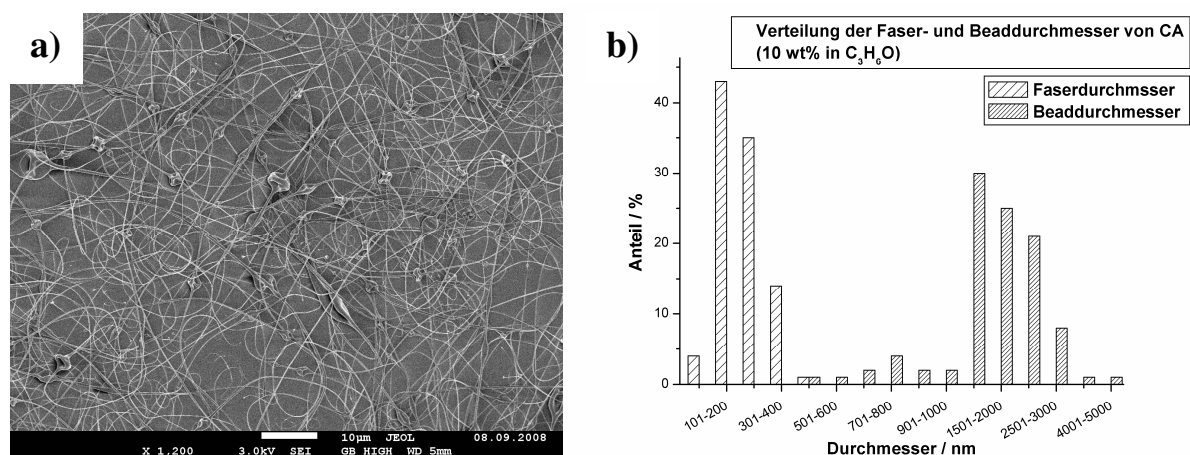


Abbildung 4.9: a) REM-Aufnahme von CA-Nanofasern und
b) die entsprechende Durchmesserverteilung.

Anhand der in Abbildung 4.9 gezeigten Aufnahmen lässt sich erkennen, dass Fasern mit beads gebildet wurden. Die Faserdurchmesser besitzen eine sehr schmale Verteilung und liegen in Bereichen von ca. 100 bis 400 nm. Die Durchmesser der beads können sehr unterschiedlich groß sein (von ca. 600 bis über 3000 nm), wodurch die dargestellte breite

III Nanofasern als neuartige Träger von Pheromonen für Anwendungen im Pflanzenschutz

Verteilung der Durchmesser resultiert. Für die Anwendung von Nanofasern als Träger für Pheromone könnte eine solche Fasermorphologie von Vorteil sein, denn die *beads* könnten als Reservoir für Pheromone wirken und somit dem Material besondere Freisetzungseigenschaften bieten. Es gilt allerdings vorerst zu klären, ob Pheromone überhaupt in dieses Polymer / Lösungsmittel-System eingebracht und zu Fasern verarbeitet werden können. Dazu wurden zwei verschiedene Pheromonbeladungen (unter Verwendung des Pheromons Z9-12AC) getestet. In der folgenden Abbildung 4.10 sind die (Kryo-)REM-Aufnahmen von CA-Fasern mit 20 und 33.3 wt% Pheromonanteil (in Lösung) und die zugehörigen Faserdurchmesserverteilungen bzw. Durchmesser-Verteilungen der *beads* dargestellt.

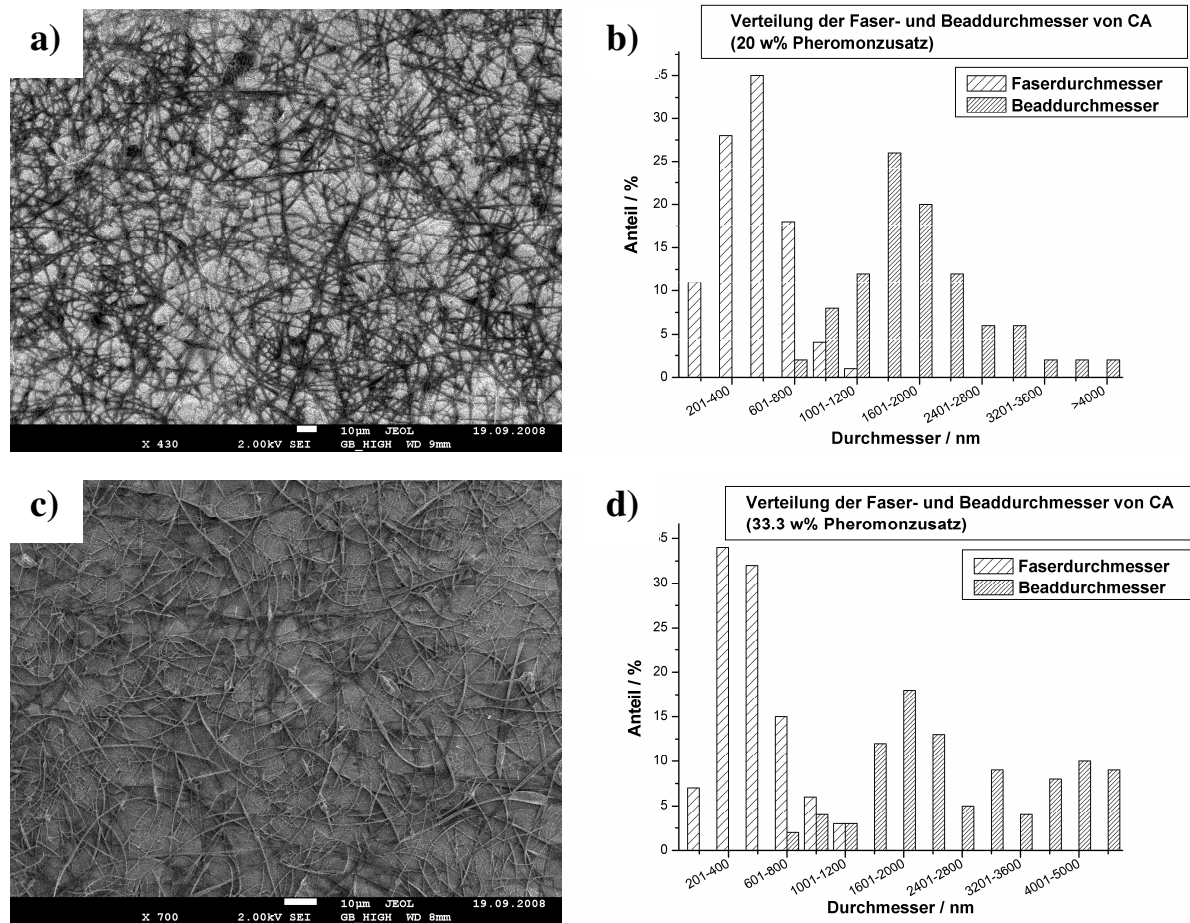
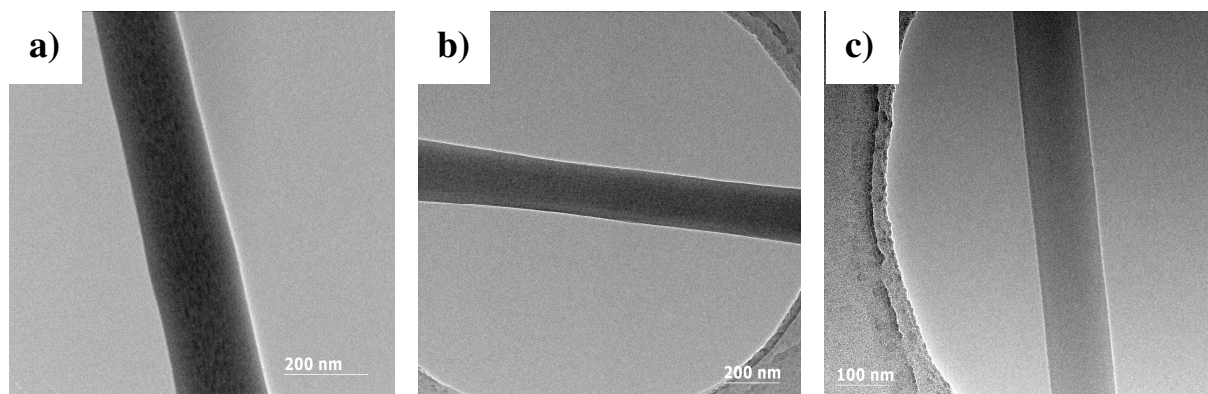


Abbildung 4.10: (Kryo-)REM-Aufnahmen von CA-Nanofasern mit verschiedenen Pheromonbeladungen von a) 20 w% und c) 33.3 w% (in Spinnlösung) und ihre entsprechenden Durchmesser-Verteilungen (b) und d)).

Es ist erkennbar, dass CA-Fasern mit beiden Pheromonbeladungen hergestellt werden konnten. Die Durchmesser der Fasern liegen bei ca. 100 bis 1000 nm. Ähnlich wie bei CA-Fasern ohne Pheromonzusatz ist die Verteilung der *bead*-Durchmesser sehr breit. Die Durchmesser der *beads* liegen zwischen ca. 600 bis über 5000 nm.

Eine Phasenseparation der für die hier gezeigten Elektrospleinnversuche verwendeten Lösungen konnte auch nach Beendigung des Rührens nicht beobachtet werden, wodurch auf eine hohe Löslichkeit des Pheromons bzw. auf eine eher homogene Verteilung des Pheromons in den Fasern geschlossen werden konnte. In einem Polymer / Lösungsmittel / Pheromon-System können andere Wechselwirkungen herrschen als in einem Polymer / Pheromon-System. Für TEM-Untersuchungen der pheromonbeladenen CA-Fasern wurde auf die in Abschnitt III 3.2 beschriebene Probenpräparation zurückgegriffen und identisch vorgegangen. Die Vermutung, dass das Pheromon eher homogen in den Fasern vorliegt, kann anhand der in Abbildung 4.11 gezeigten TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Es sind keine phasenseparierten Bereiche zu erkennen. Allerdings können kleine, ähnlich große kontrastreichere Regionen wahrgenommen werden. Im Vergleich dazu weisen CA-Fasern ohne Pheromonzusatz keine dieser Regionen auf.



**Abbildung 4.11: TEM-Aufnahmen von Celluloseacetate Nanofasern
mit Pheromonanteilen von a) 20 w%, b) 33.3 w% (in Lösung) and c) 0 w%.**

Anhand dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass das Pheromon nahezu homogen und dadurch in hohen Anteilen in den Fasern vorliegen kann. Die kontrastreichen kleinen Regionen in Größenordnungen weniger Nanometer lassen sich möglicherweise auf Konzentrationsfluktuationen im Nanomaßstab zurückführen, die einer spinodalen Entmischung ähnelt. Entscheidend war jetzt die Frage, wie viel Pheromon bezogen auf die der Lösung zugegebenen Menge in den Fasern vorlag. Der Pheromonanteil wurde, wie in Abschnitt III 4.1 beschrieben, thermogravimetrisch bestimmt, indem der Gewichtsverlust von pheromonbeladenen CA-Fasern mit einer Pheromonzugabe von 20 und 33.3 wt% in der Spinnlösung auf 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min erhitzt wurde. Die erhaltenen TGA Diagramme sind in Abbildung 4.12 gezeigt.

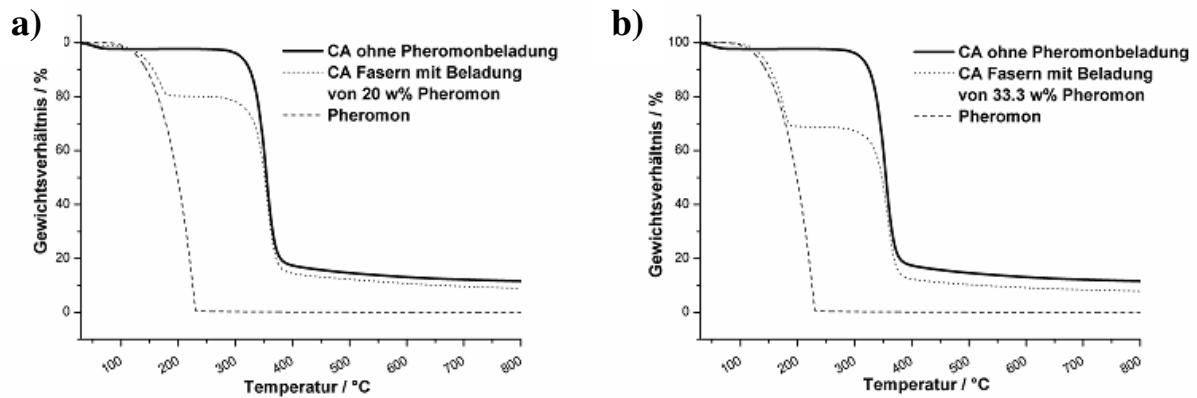


Abbildung 4.12: TGA-Diagramme von CA-Nanofasern, das verwendete Pheromon und pheromonbeladenen CA-Nanofasern mit a) 20 w% und b) 33.3 w% Pheromon in der Spinnlösung.

In Abbildung 4.12 ist der thermische Abbau von CA-Nanofasern mit Pheromonbeladungen von 20 und 33.3 wt%, im Vergleich zu den einzelnen Komponenten (Pheromon und CA-Fasern) zu erkennen. In beiden Fällen wurden sehr hohe Beladungen im Vergleich zu der eingesetzten Menge Pheromon (ca. 86 %) erreicht. Anhand der Abbaustufen bei 250 °C werden maximale Pheromonbeladungen von einerseits 17.2 % und andererseits von 28.9 % ermittelt. Der Grund für diese signifikant höhere Beladungen im Vergleich zu dem PA 6- System, lässt sich auf eine wesentlich höhere Löslichkeit des Pheromons in dem CA / Aceton-System zurückführen. Inwieweit sich eine wesentlich höhere Pheromonbeladung auf eine mögliche Freisetzung auswirkt, wird im Folgenden näher untersucht.

Die pheromonbeladenen Nanofaservliese werden wiederum unter *in vitro*-Versuchsbedingungen in Kunststoffpetrischalen gelagert, in bestimmten Zeitintervallen Proben entnommen und der verbliebene Pheromonanteil durch TGA-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse für die Beladungen von 20 und 33.3 wt% Pheromon in Spinnlösung sind in Abbildung 4.13 zusammengefasst.

III Nanofasern als neuartige Träger von Pheromonen für Anwendungen im Pflanzenschutz

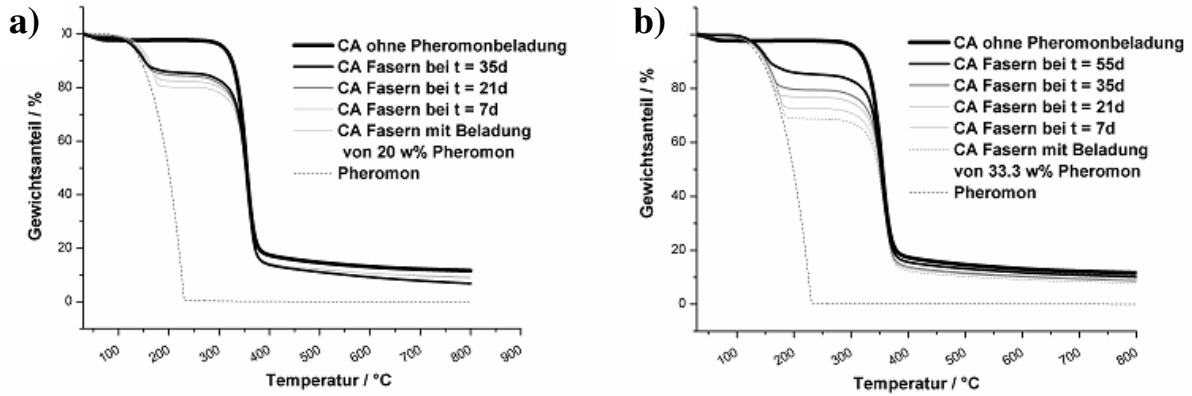


Abbildung 4.13: TGA-Kurven für CA-Nanofasern nach verschiedenen Lagerzeiten bei Pheromonbeladungen von a) 20 und b) 33.3 wt%.

Es ist zu erkennen, dass die Höhe der thermischen Abbaustufen, wie in Abschnitt III 4.1 beschrieben, kleiner werden und dadurch die Freisetzung des Pheromons charakterisiert werden kann. In beiden Fällen ist ersichtlich, dass eine beachtliche Menge des Pheromons nach Lagerung der Vliese im Material verblieben ist. Aus den TGA-Messungen wurde die verbliebene Menge des Pheromons bei einer Temperatur von 250 °C bestimmt und gegen die Zeit aufgetragen. Das Ergebnis für beide Beladungen von 20 und 33. wt% ist im Folgenden dargestellt.

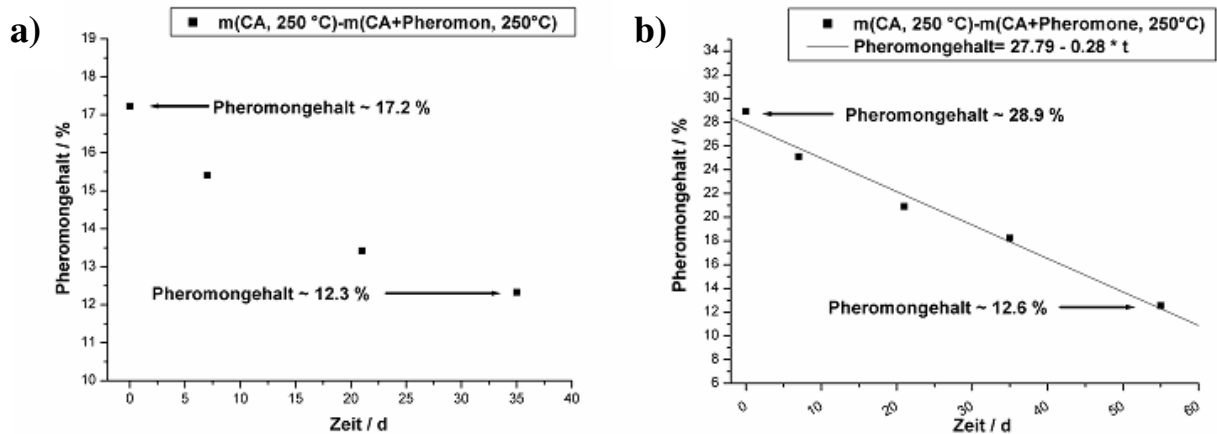


Abbildung 4.14: Ergebnisse von in vitro Untersuchungen zur Freisetzung von Pheromonen aus den CA-Nanofasern mit a) 20 und b) 33.3 wt% Pheromonbeladung.

In Abbildung 4.14 ist die verbliebene Pheromonmenge innerhalb der Nanofasern nach den Freisetzungsversuchen gezeigt. Bei beiden Pheromonbeladungen zeichnet sich eine Freisetzung über Zeiträume von mehreren Wochen ab. Ob es sich bei der Freisetzung des Pheromons aus diesem Polymersystem um eine Kinetik erster oder nullter Ordnung handelt, wird in Abschnitt III 5 diskutiert. CA-Fasern mit einer Pheromonbeladung von 20 wt% zeigen eine

Abnahme der Pheromonbeladung von ca. 17.2 auf ca. 12.3 wt% über einen Zeitraum von 35 Tagen. Bei CA-Fasern mit einer Pheromonbeladung von 33.3 wt% findet eine Abnahme von ca. 28.9 auf 12.6 wt% innerhalb von 55 Tagen statt. Bezogen auf ein Faservlies von 100 mg wird demnach innerhalb von 55 Tagen ca. 16.3 mg des Pheromons mit ca. 2 mg pro Woche abgegeben. Angenommen wurde in diesem Fall, dass die Pheromonfreisetzung einer Kinetik nullter Ordnung folgt. Zu erkennen ist weiterhin, dass immer noch ein großer Anteil des Pheromons in den Fasern verblieben ist. Hochgerechnet auf einen Freisetzungszeitraum von 100 Tagen wäre unter der Annahme, dass ähnlich wie bei PA 6 das Pheromon vollständig freigesetzt wird, nach diesem Zeitraum letztendlich kein Pheromon mehr in den CA-Fasern enthalten. Dies stellt eine wesentliche Verbesserung des CA-Systems gegenüber den pheromonbeladenen PA 6-Nanofasern dar und kann als ein sehr positives Ergebnis, hinsichtlich der Verwirklichung Nanofasern als Pheromonträger im Freiland zu verwenden, gewertet werden.

Ausgehend von diesen sehr ermutigenden Ergebnissen wird im nächsten Abschnitt ein weiteres, sehr vielversprechendes Polymersystem getestet.

4.3 Pheromonträger aus Ecoflex-Nanofasern

Ein weiteres denkbare Material für die Herstellung von Nanofasern und deren Verwendung als Pheromonträger bietet der Copolyester Ecoflex. Bei Ecoflex handelt es sich um einen von der BASF AG hergestellten Kunststoff, der auf die speziellen Anforderungen für die Herstellung von z.B. Verpackungen und Folien aller Art maßgeschneidert wurde und im Erdreich (bzw. Kompost) innerhalb einiger Wochen biologisch abgebaut wird. Für eine weltweite Zertifizierung bzw. Zulassung dieses synthetischen Polymers wurden akribische Untersuchungen hinsichtlich biologischer Abbaubarkeit, der Abbauprodukte und deren Einflüsse auf Organismen durchgeführt, um Risiken für die Umwelt abzuschätzen und letztendlich auszuschließen [59].

Damit ist Ecoflex ein vielversprechendes Polymer, da materialbedingte Risiken für Mensch und Umwelt im Vorfeld ausgeschlossen werden können und keine weiteren Untersuchungen zur Bioabbaubarkeit und Bioverträglichkeit durchgeführt werden müssen. Es gilt allerdings zu klären, ob Nanofasern über die Methode des Elektrosplennens aus Ecoflex hergestellt werden können. Ecoflex besitzt gute Löslichkeiten in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan (DCM) oder Chloroform. In Verbindung mit diesen Lösungsmitteln ist allerdings die direkte Ausbringung bzw. ein direktes Splennen im Freiland nicht möglich, da mit Umweltbelastungen durch die Lösungsmittel zu rechnen ist. Es müsste für die Ausbringung der pheromonbeladenen Nanofasern im Freiland eine andere Variante gewählt werden, die auf einer Beschichtung von speziellen Trägermaterialien mit Nanofasern in einer stationären Anlage basiert.

Die Verwendung von chlorierten Lösungsmitteln bietet allerdings auch einen Vorteil: Ähnlich wie zuvor bei Celluloseacetat gezeigt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass sich das Pheromon gut in diesen Lösungsmitteln löst und somit in hohen Anteilen in den resultierenden Fasern vorliegt.

In Bezug auf die Frage, ob Nanofasern aus Ecoflex überhaupt hergestellt werden können, wurden Lösungen in Dichlormethan mit unterschiedlichen Konzentrationen von 7.5 bis 17.5 wt% auf Versplennbarkeit getestet, wobei den entsprechenden Konzentrationen die angelegten Spannungen und Flussraten individuell angepasst wurden. Typische Spannungen und Flussraten liegen zwischen 10–15/-1 kV und 0.2 und 0.35 mL/h. Der Elektrodenabstand wurde auf 15 cm festgelegt. Die erhaltenen Fasermorphologien sind anhand der in Abbildung 4.15 dargestellten REM-Aufnahmen zu erkennen.

III Nanofasern als neuartige Träger von Pheromonen für Anwendungen im Pflanzenschutz

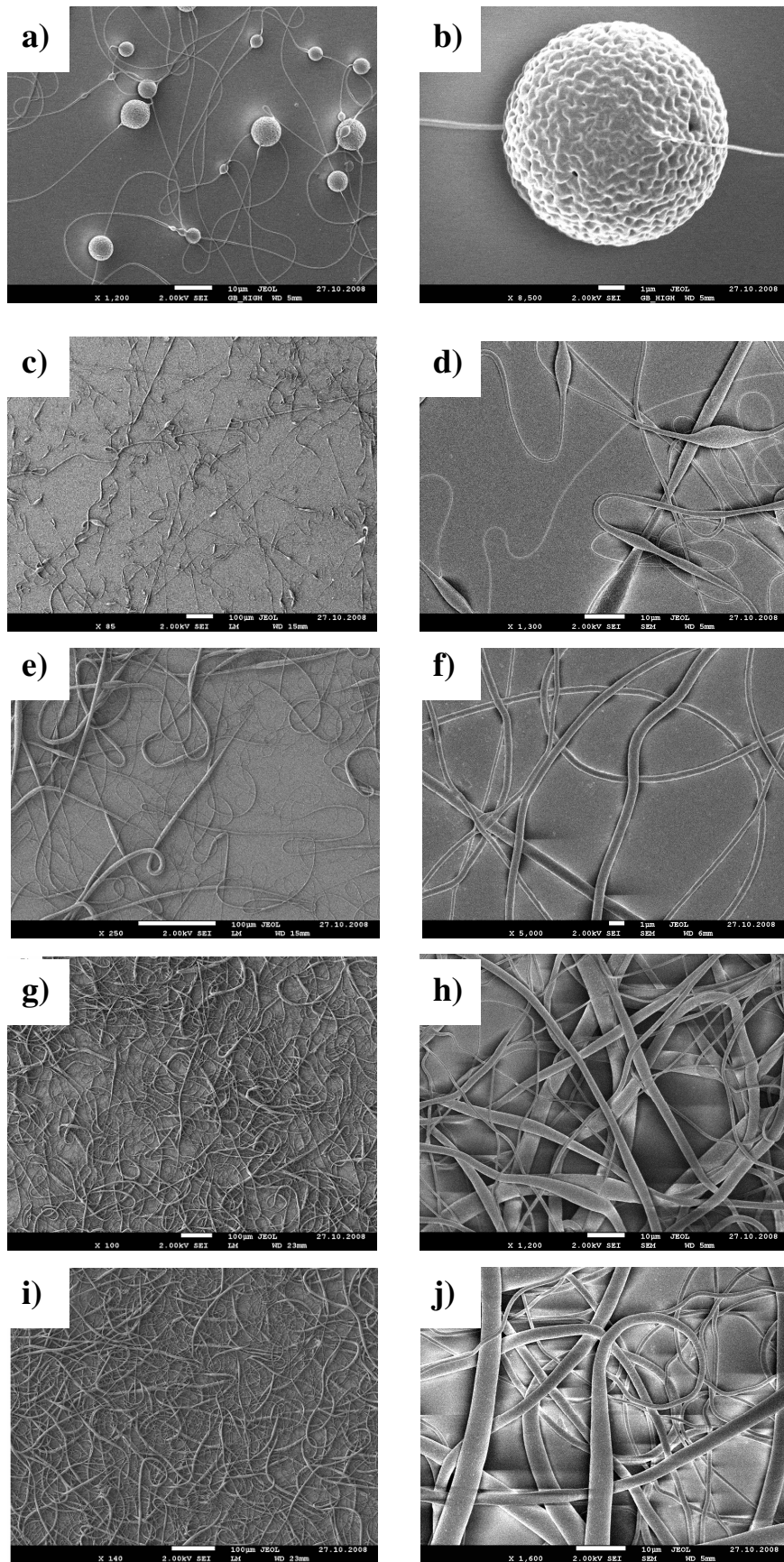


Abbildung 4.15: Verschiedene Fasermorphologien durch Verspinnen von Ecoflex in DCM mit Konzentrationen: a) und b) 7.5, c) und d) 10, e) und f) 12.5, g) und h) 15 und i) und j) 17.5 wt%.

Aus Abbildung 4.15 ist erkennbar, dass sich mit steigender Polymerkonzentration der Spinnlösung die Fasermorphologie von Fasern mit kugelförmigen *beads* (bzw. Tröpfchen) hin zu Fasern mit Durchmessern von einigen Mikrometern verändert. Das Auftreten dieser kugelförmigen *beads* stellt eine Besonderheit dar. Die meisten der bislang elektrogesponnenen Polymersysteme zeigen diese Form der *beads* nicht. Üblicherweise liegt das Verhältnis zwischen Faser- und *bead*-Durchmesser bei ca. 0.2 bis 0.5. In diesem Fall jedoch liegen der Faserdurchmesser bei ca. 250-350 nm und der *bead*-Durchmesser zwischen ca. 3 und 8 µm. Dies entspricht einem Verhältnis zwischen Faser- und *bead*-Durchmesser von ca. 0.1 bis 0.03 und stellt damit einen bedeutenden Unterschied dar.

Der entscheidende Spinnparameter für die Morphologievielfalt ist also auch in diesem Fall die Konzentration. Die Variation der Spannung und des Durchflusses zeigt keine großen Veränderungen bezüglich Fasermorphologie und -durchmesser. Diese Morphologievielfalt bietet die Möglichkeit, Systeme mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich Pheromonfreisetzung zu entwickeln und bei Optimierungsbedarf auf die verschiedenen Systeme zurückgreifen zu können. Für die Beladung mit Pheromonen wurden zunächst Lösungen mit einer Ecoflexkonzentration von 12.5 wt% in DCM verwendet. Wie bereits zuvor angedeutet, wird angenommen, dass das Pheromon in ähnlich hohen Anteilen wie in CA-Fasern eingelagert werden kann. Dazu wurden den Ecoflex / DCM-Lösungen Pheromonanteile (Z9-12AC und E7Z9-12AC) von 20 und 33.3 wt% zugegeben und diese dann versponnen. Die entstandenen Fasern wurden rasterelektronenmikroskopisch bei Temperaturen von -130 °C untersucht. In der folgenden Abbildung 4.16 sind REM-Aufnahmen von Ecoflex-Fasern mit 20 und 33.3 wt% Pheromonbeladung (Z9-12AC) sowie die entsprechenden Faserdurchmesserverteilungen zu sehen.

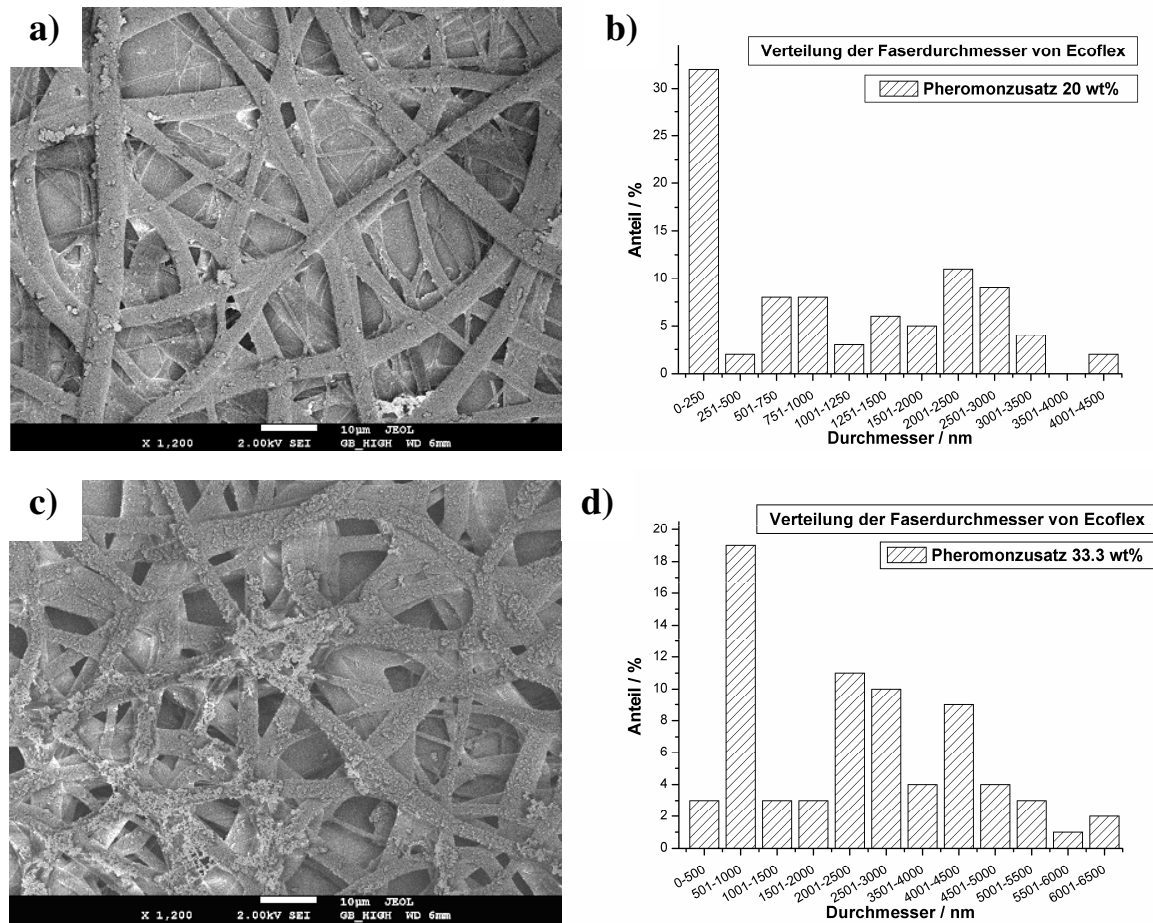


Abbildung 4.16: (Kryo) REM-Aufnahmen von Ecoflex-Nanofasern mit verschiedenen Pheromonbeladungen von a) 20 wt% und c) 33.3 wt% (in Spinnlösung) und ihre entsprechenden Durchmesserverteilungen in b) und d).

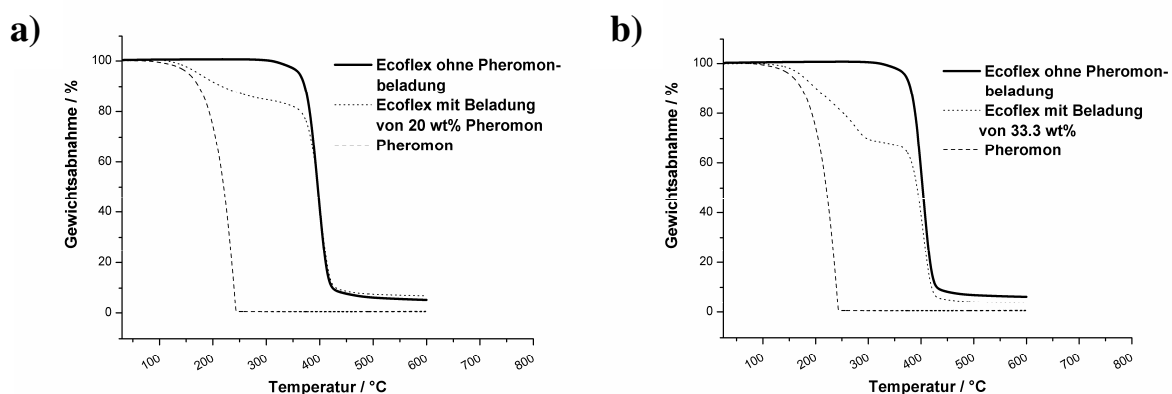
Die Durchmesser der pheromonbeladenen Ecoflex-Fasern weisen in beiden Fällen eine sehr breite Verteilung auf. Anhand der kryo-REM-Aufnahmen und der entsprechenden Durchmesserverteilung kann dies verdeutlicht werden. Die Durchmesser liegen zum Teil in Bereichen einiger Mikrometer bis herab zu einigen 100 nm. Die Fasern zeigen des Weiteren in einigen Regionen Koaleszenz, was dafür spricht, dass die Fasern bei Ankunft auf der Gegenelektrode noch Lösungsmittelreste enthielten. Eine weitere Beobachtung ist das Auftreten von „Auswüchsen“ auf den Faseroberflächen. Insbesondere bei Fasern mit einer Pheromonbeladung von 33.3 wt% treten diese Auswüchse vermehrt auf (Abbildung 4.16 b)). Mittels einer Erwärmung der Proben von -130 auf -90 °C im Gerät wurde untersucht, ob es sich bei den zu sehenden Auswüchsen um Eis handelt, dass durch Kondensation von Wasser (durch die Einfrierbedingungen) auf der Probe entstanden ist. Dieser Versuch, das Eis auf diese Weise zu verdampfen, schlug fehl. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei den Auswüchsen um das Pheromon selbst handelt, das unter den drastischen Temperaturen, bedingt durch die Schrumpfung des Polymers sowie die Erstarrung des Pheromons, aus den Fasern

austrat. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei pheromonbeladenen CA-Fasern gemacht, allerdings nicht in so starkem Ausmaß wie bei Ecoflex.

Um Aufschluss über die Verteilung des Pheromons in den Fasern zu erhalten wurde, identisch wie in den Abschnitten III 3.2, 4.1 und 4.2 beschrieben, verfahren. Da sich Ecoflex allerdings unter den Markierungsbedingungen mit RuO_4 für die TEM-Untersuchungen ebenfalls anfärbte, führte diese Methode nicht zu der gewünschten Beantwortung der Frage nach der Verteilung des Pheromons im Ecoflexsystem. Selektive Markierungsversuche des Pheromons mit Brom schlugen ebenfalls fehl. Somit konnten keine Daten zur Verteilung des Pheromons in den Fasern gesammelt werden. Es spricht allerdings sehr viel dafür, dass das Pheromon ebenfalls in hohen Anteilen vorliegt und relativ homogen verteilt ist. Ähnlich zu den pheromonbeladenen CA-Fasern konnte keine Phasenseparation der Lösung, nach Beendigung des Rührens, beobachtet werden.

Die maximale Pheromonbeladung wurde wieder durch thermogravimetrische Untersuchungen erfolgreich ermittelt. Dazu wurden beide Pheromone Z9-12AC und E7Z9-12AC einzeln in Ecoflex-Fasern eingelagert, um mögliche Unterschiede zwischen den einzelnen Wirkstoffen bezüglich maximaler Beladung herauszufinden. Es konnten keine Unterschiede beobachtet werden.

Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden Beladung und Freisetzung des Pheromons E7Z9-12AC eine entscheidende Rolle spielen. Aus diesem Grund zeigt die folgende Abbildung 4.17 TGA-Diagramme von Nanofaservliesen, die mit E7Z9-12AC beladen wurden.



**Abbildung 4.17: TGA-Diagramme von Ecoflex-Nanofasern mit
a) 20 w% und b) 33.3 w% E7Z9-12AC in der Spinnlösung.**

Aus den Abbildungen 4.17 a) und b) ist zu erkennen, dass, wie angenommen wurde, hohe Pheromonbeladungen erreicht wurden. Die maximalen Beladungen beziehen sich auf die Gewichtsabnahme bei einer Temperatur von 350 °C. Anhand der Abbaustufen wurden maxi-

male Pheromonbeladungen von einerseits ca. 18 % und andererseits von ca. 32 % ermittelt. Dies entspricht einer Beladung von 90 bzw. 98 %, in Bezug auf die eingesetzte Menge des Pheromons. Freisetzungsversuche unter *in vitro*-Versuchsbedingungen wurden wie in den zuvor beschriebenen Abschnitten durchgeführt. Für diese Versuche wurden die Vliese allerdings in Glaspetrischalen gelagert und wieder in Zeitabständen von 7-10 Tagen Proben entnommen. Ausgehend von den Ergebnissen der TGA-Untersuchungen liegt die Vermutung nahe, dass unter diesen Bedingungen ein Gasaustausch sehr eingeschränkt wurde und somit ein begrenztes Luftvolumen zur Verfügung stand. Auch nach über 6 Wochen konnte keine bedeutende Pheromonabgabe beobachtet werden. Dieses Ergebnis spricht anscheinend für eine sehr gute Lagerfähigkeit pheromonbeladender Ecoflexvliese bei Raumtemperatur. Für weitere Freisetzungsversuche wurde auf ein offenes System (Gasaustausch kann ungehindert erfolgen) zurückgegriffen. Dazu wurden die pheromonbeladenen Faservliese in offenen Behältern im Labor bei Raumtemperatur gelagert. Informationen über Luftaustauschraten lagen bei diesen Versuchen nicht vor. Die Proben für diese Freisetzungsversuche wurden nicht mehr mit den Einspritzenspinnanlagen hergestellt, die typischerweise im Labormaßstab eine Nanofaserherstellung ermöglichen. Vielmehr wurden spezielle Spinnanlagen verwendet, die eine Massenproduktion großer Mengen von Nanofasern ermöglichen. Dazu wurde aus Sicherheitsgründen das Lösungsmittel DCM durch das höher siedende Chloroform ersetzt.

Die pheromonbeladenen Ecoflex-Nanofasern wurden durch Verspinnen von Lösungen aus 10 wt% Ecoflex in Chloroform mit einer Beladung von 33.3 wt% E7Z9-12AC bei Spannungen von 30 / -30 kV und einem Elektrodenabstand von ca. 20 cm hergestellt. Faserdurchmesser und -morphologie entsprechen denen, die durch Verspinnen von Lösungen mit 12.5 wt% Ecoflex in DCM und einer Pheromonbeladung von 33.3 wt% ermittelt werden konnten. Wie bereits angesprochen, wurden die pheromonbeladenen Faservliese in einem offenen Behälter bei Raumtemperatur gelagert. In der folgenden Abbildung 4.18 sind die thermischen Abbaukurven von Proben nach bestimmten Lagerungsintervallen im Vergleich zu dem verwendeten Pheromon und zu Ecoflex-Fasern ohne Beladung aus thermogravimetrischen Untersuchungen dargestellt. Aus technischen Gründen wurde auf ein alternatives TGA-Gerät (Perkin Elmer, Thermogravimetric Analyser TGA 7) zurückgegriffen, wodurch leichte Verschiebungen des Temperaturbereichs des thermischen Abbaus (verglichen mit den zuvor gezeigten TGA-Untersuchungen von Ecoflex) herrühren können. Diese Messungenauigkeit kann wahrscheinlich auf eine fehlerhafte Kalibrierung des Gerätes zurückgeführt werden.

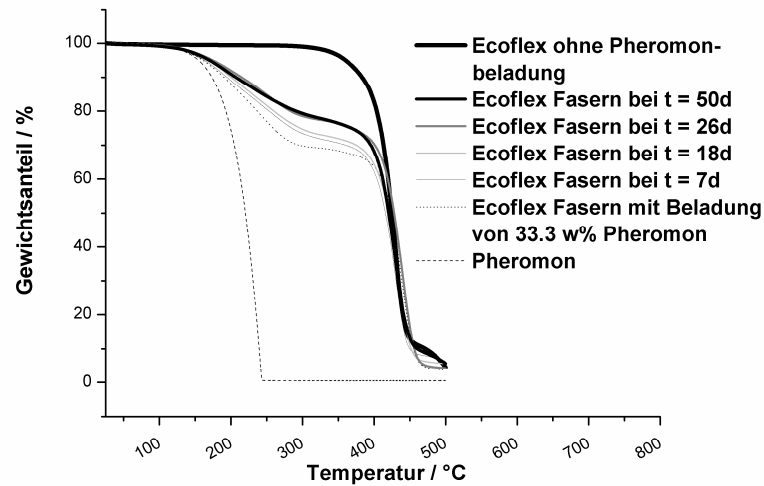


Abbildung 4.18: TGA-Kurven für Ecoflex-Nanofasern nach verschiedenen Lagerzeiten bei einer Pheromonbeladung von 33.3 wt% mit E7Z9-12AC.

Anhand der in Abbildung 4.18 gezeigten thermischen Abbaustufen pheromonbeladender Ecoflex-Fasern kann folgendes festgestellt werden: Auch durch Verwendung des Lösungsmittels Chloroform konnte eine sehr hohe Pheromonbeladung in den resultierenden Fasern erreicht werden. Die Gewichtsabnahme der pheromonbeladenen Ecoflex-Fasern verläuft allerdings über einen breiteren Temperaturbereich. Bei den zuvor behandelten Polymer-systemen wurden die Pheromonbeladungen bei einer Temperatur von 250 °C aus den entsprechenden TGA-Profilen ermittelt. Bei Ecoflex-Fasern werden die Beladungen bei einer Temperatur von 300 °C ermittelt. Bezogen auf den Gewichtsverlust der Ecoflex-Fasern ohne Beladung bei einer Temperatur von 300 °C ergibt sich eine maximale Beladung von 29.2 wt%. Auf die eingesetzte Menge des Pheromons bezogen, entspricht dies einer Beladung von ca. 88 %. Weiterhin konnte aus diesen Ecoflex-Nanofasern eine Pheromonfreisetzung festgestellt werden. Aus den TGA-Messungen wird die verbliebene Menge des Pheromons bei einer Temperatur von 300 °C bestimmt und wie in den Abschnitten III 4.1 und 4.2 gegen die Freisetzungzeit aufgetragen. Das Ergebnis ist im Folgenden dargestellt.

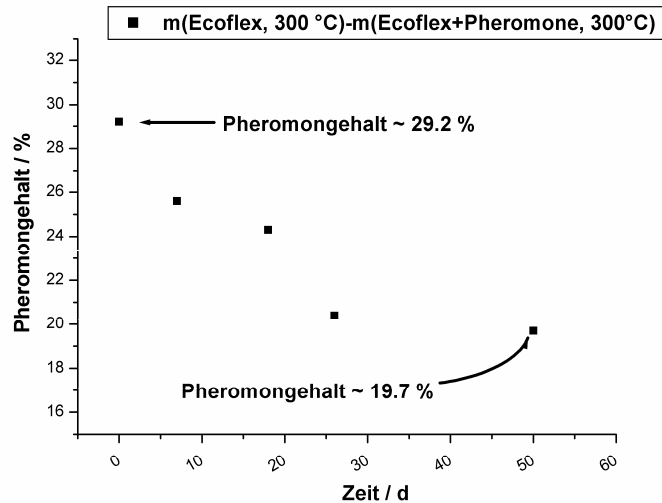


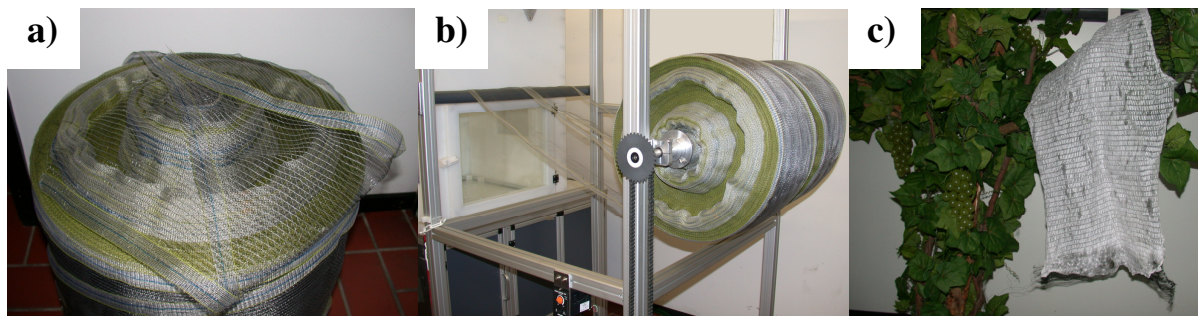
Abbildung 4.19: Ergebnisse von den Freisetzungsuntersuchungen des Pheromons aus Ecoflex-Nanofasern mit 33.3 wt% Pheromonbeladung (E7Z9-12AC). Die Freisetzung erfolgte durch Lagerung der Faservliese in offenen Behältern.

Zu erkennen ist, dass nach einem Freisetzungsintervall von 50 Tagen ein Pheromongehalt von ca. 19.7 wt% ermittelt werden kann. Dies ist bezüglich einer gewünschten Langzeitfreisetzung ein hervorragendes Ergebnis. Im Vergleich dazu, lässt sich in Ecoflex-Fasern nach einem Freisetzungsintervall von 26 Tagen ein Pheromonanteil von ca. 20.4 wt% feststellen. Dies ist fragwürdig, denn eigentlich müsste eine deutlich geringere Pheromonbeladung nach einem Freisetzezeitraum von 50 Tagen nachgewiesen werden. Werden lediglich die Bestimmungen des Pheromongehalts in dem Zeitraum der ersten 26 Tage berücksichtigt, könnte ein linearer Verlauf erahnt werden. Ausgehend von diesen Werten (und entsprechender Ausgleichsgerade) müsste die gesamte Menge des Pheromons nach ca. 93 Tagen unter den beschriebenen Bedingungen freigesetzt sein. Weitere Möglichkeiten könnte allerdings auch sein, dass unter den Freisetzungsbedingungen durch Lagerung der pheromonbeladenen Faservliese in offenen Behältern, die Pheromonfreisetzung einem exponentiellen Verlauf und somit Kinetik erster Ordnung folgt oder, dass das Pheromon nicht vollständig freigesetzt wird. Dieses Ergebnis deutet auch an, dass die Pheromonfreisetzung aus Ecoflex-Nanofasern demnach von weiteren Einflussgrößen abhängt. Freisetzungsversuche unter konstanten und reproduzierbaren Bedingungen (z.B. Temperatur und Windbewegungen) sind Gegenstand aktueller Forschung und erfolgen durch die Kooperationspartner der Universität Gießen. Es bleibt dennoch festzuhalten, dass das hier gezeigte System für Pheromonträger aus Ecoflex-Nanofasern eine deutliche Verbesserung der zuvor beschriebenen Systeme darstellt. Damit konnte ein geeignetes und vielversprechendes System für mögliche Freilandversuche ermittelt werden.

4.4 Freilandversuche mit pheromonbeladenden Ecoflex-Nanofasern

Das zuvor beschriebene Ecoflex-System mit Pheromonbeladung wurde in Freilandversuchen untersucht. Diese Untersuchungen wurden in enger Kooperation mit der Universität Gießen und dem staatlichen Weinbauinstitut in Freiburg/Breisgau auf Versuchsflächen in Freiburg durchgeführt. Da, wie bereits beschrieben, eine direkte Faserherstellung im Freiland aus umwelttechnischen und gesundheitlichen Gesichtspunkten nur aus wasserbasierten Systemen erfolgen kann, musste auf eine alternative Ausbringungsvariante zurückgegriffen werden.

Unter kontrollierten Laborbedingungen wurden Hagelschutznetze durch Verwendung der angesprochenen Massenspinnanlagen mit pheromonbeladenen Ecoflex-Nanofasern beschichtet und anschließend in Freiburg auf den Versuchsflächen ausgebracht. In der folgenden Abbildung 4.20 sind ein solches Hagelschutznetz, die Beschichtung von diesen Materialien in einer Massenspinnanlagen und das Resultat gezeigt.



**Abbildung 4.20: a) Verwendetes Hagelschutznetz,
b) Beschichtung mit Nanofasern und c) Beschichtetes Hagelschutznetz.**

Auf diese Weise wurden insgesamt 150 m à drei Wiederholungen des Hagelschutznetzes mit pheromonbeladenen Nanofasern beschichtet. Auf einer Versuchsfläche von ca. 2000 m² (also $\frac{1}{5}$ ha) wurden die funktionalisierten Trägermaterialien in Form von Stücken mit Längen von ca. 1.5 m gleichmäßig verteilt (Abbildung 4.21 a)). Die auf dieser Fläche ausgebrachte Pheromonmenge lag, verglichen mit der durch konventionelle Dispenser ausgebrachten Pheromonmenge (im Bezug auf einen Freisetzungszeitraum von 100 Tagen), etwa um den Faktor 7 höher. Um die Wirkungsweise dieser pheromonbeladenen Nanofasern zu untersuchen, wurde in der Mitte der Versuchsfläche ein feinmaschiger Käfig (mit Abmessungen von ca. 2 x 2 x 2 m³) aufgestellt, in dem eine bestimmte Anzahl (üblich sind 20 bis 100 Tiere) männlicher Traubenwickler ausgesetzt werden. In der Mitte des Käfigs wiederum befindet

sich eine Traubenwicklerfalle, die mit einem lebendigen Weibchen bestückt ist (Abbildung 4.21 b)).



Abbildung 4.21: a) Ausbringung pheromonbeladener Nanofasern durch beschichtete Hagelschutznetze auf einer Versuchsfläche. b) Untersuchungen zur Wirksamkeit durch Käfigversuche.

In Zeitintervallen von 7 Tagen wurden diese Fallen auf mögliche Rückfänge geprüft. Wenn eine ausreichende Pheromonkonzentration auf der Versuchsfläche herrscht, sind die männlichen Traubenwickler nicht in der Lage, dem „Wegweiser“ des Weibchens in die Falle zu folgen. Demnach treten (fast) keine Rückfänge auf (wenn statistische Zufallsbegegnungen vernachlässigt werden). Die ausgebrachten pheromonbeladenen Nanofasern wurden einerseits mit einer Kontrolle (bzw. einen Kontrollversuch ohne ausgebrachtem Pheromon) und andererseits mit einem konventionellen Dispenser verglichen. Die Ergebnisse einer Wiederholung dieser Freilandversuche sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

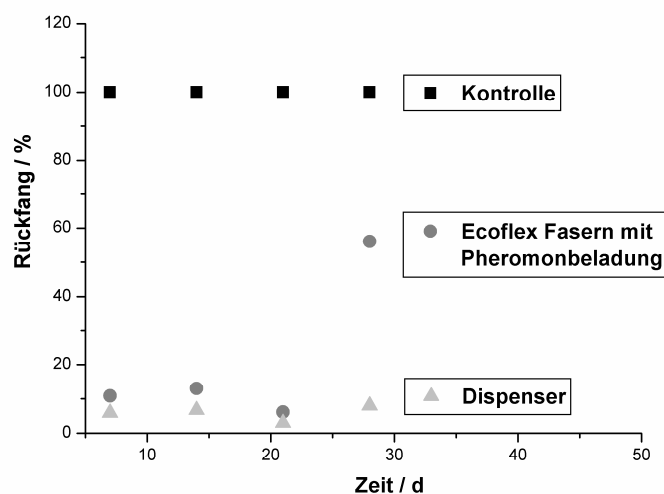


Abbildung 4.22: Rückfang männlicher Traubenwickler als Funktion der Zeit. Vergleich zwischen konventionellen Dispensern mit pheromonbeladenen Nanofasern unter Freilandbedingungen. (Durchschnittswerte aus drei Wiederholungen).

Aus Abbildung 4.22 können folgende Schlüsse gezogen werden: Die Pheromonausbringung durch Ecoflex-Nanofasern zeigt im Bezug auf die Kontrolle, in der 100 % Rückfänge beobachtet werden konnten, eine deutliche Wirkung über einen Zeitraum von ca. 21 Tagen. Es ist klar zu erkennen, dass durch die Nanofasern ein Verwirreffekt auftrat, wodurch die männlichen Traubenwickler, bei dem Versuch das Weibchen zu lokalisieren, stark gestört bzw. gehindert wurden. Im Vergleich zu einem konventionellen Dispenser (Isonet LE) treten allerdings höhere Rückfangquoten auf. In Abbildung 4.22 sind die durchschnittlichen Rückfänge aus drei Versuchsreihen dargestellt. Um Wettereinflüsse zu berücksichtigen, wurden die Kontroll- und Dispenserversuche zeitgleich auf jeweils einem anderen Versuchsfeld durchgeführt. Um lokale Begebenheiten der Versuchsflächen zu berücksichtigen, fand pro Wiederholung eine Rotation der entsprechenden Versuchsbedingungen statt.

Wie aus diesen Ergebnissen zu sehen ist, konnte die Idee der Verwendungen von Nanofasern als Trägermaterialien für Pheromone für Anwendungen im Weinbau umgesetzt werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass Pheromone in Nanofasern eingearbeitet und auch wieder freigesetzt werden können und dass auch unter Freilandbedingungen ein nachweisbarer Verwirreffekt bei männlichen Schädlingseisen auftrat. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die beschriebenen Ergebnisse genauer miteinander verglichen und diskutiert.

5. Diskussion

Aus den in Abschnitt III 4 vorgestellten Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden: Es wurden drei verschiedene Polymersysteme hinsichtlich einer Eignung für Trägermaterialien für Pheromone auf Nanofaserbasis und deren Einsatz im Freiland untersucht. Dabei wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Ansätze verfolgt: Zum Einen wurde Polyamid, als ein nicht biologisch abbaubarer Vertreter, und zum Anderen Celluloseacetat und Ecoflex, als biologisch abbaubare Varianten, getestet. In allen drei Fällen konnte eine Beladung und Freisetzung des Pheromons in und aus den Fasern beobachtet und bestimmt werden. Die Beladungscharakteristika, und auch die Freisetzung der einzelnen Systeme, hängen entscheidend von der Löslichkeit des Pheromons in den entsprechenden Polymer / Lösungsmittel-Systemen ab. In Abschnitt III 4.1 konnte dargelegt werden, dass bei einer begrenzten Löslichkeit des Pheromons in PA 6 / Ameisensäure erstens das Pheromon in der Lösung inhomogen vorliegt und dass zweitens die Einlagerung des Pheromons in den Fasern ebenfalls inhomogen erfolgt (TEM-Aufnahmen nach Kontrastierung). Durch eine begrenzte Löslichkeit können allerdings nur begrenzte Beladungen der Fasern mit Pheromonen erreicht werden. In dem in Abschnitt III 4.1 beschriebenen System wurde eine maximale Beladung von lediglich ca. 6 wt% erreicht, obwohl eine theoretisch maximale Beladung von 20 wt% angestrebt wurde. Ein anderes Bild zeigt sich unter Verwendung der biologisch abbaubaren Materialien CA und Ecoflex. Beide Polymere sind wie das Pheromon in organischen Lösungsmitteln wie Aceton (im Fall von CA) und chlorierten Lösungsmitteln wie DCM und Chloroform (im Fall von Ecoflex) löslich. Die Nanofasern beider Polymer / Lösungsmittel-Systeme erreichen hohe Pheromonbeladungen von ca. 30 wt%, wobei das Pheromon homogener im Vergleich zu PA 6 in der Polymermatrix eingebettet ist. Durch TEM-Aufnahmen konnte dies bei CA nachgewiesen werden. Allerdings zeigen die TEM-Aufnahmen kleine kontrastreichere Regionen von der Größe einiger Nanometer, welche sehr homogen in der Faser verteilt sind. Diese kontrastreicheren und -ärmeren Regionen lassen sich möglicherweise darauf zurückführen, dass das Pheromon nur in den amorphen Bereichen des Polymers eingelagert ist und dort selektiv durch RuO_4 markiert wurde. In den kristallinen Domänen hingegen liegt kein Pheromon vor, kann also demnach nicht markiert werden und erscheint dadurch im TEM kontrastärmer. Informationen über Kristallinität, Kristallitgröße und Kristallitorientierung liegen bei den hier betrachteten CA-Fasern nicht vor. Eine weitere Möglichkeit könnte allerdings auch sein, dass auch in den CA- und Ecoflex-Fasern das

Pheromon phasensepariert vorliegt. Beide Möglichkeiten konnten bislang nicht vollständig aufgeklärt werden.

Aus Abschnitt III 4 können weitere Schlüsse gezogen werden: Es konnte gezeigt werden, dass in den *in vitro*-Studien eine lineare Freisetzung des Pheromons aus PA 6 und CA-Fasern über einen Zeitraum von bis zu 55 Tagen erreicht wurde. Die lineare Freisetzung des Pheromons aus den Nanofasern war ein angestrebtes Ziel dieser Arbeit. Ein Freisetzungsmechanismus nach Kinetik nullter Ordnung ermöglicht die Freisetzung einer konstanten Pheromonmenge pro Zeiteinheit. Durch eine Phasenseparation des Pheromons in den Fasern könnte eine lineare Freisetzung über mehrere Wochen hinweg begünstigt werden. Die Annahme ist, dass die Triebkraft für die Pheromonfreisetzung annähernd konstant ist, solange sich Pheromonmoleküle in den phasenseparierten Bereichen befinden. Des Weiteren ist es ebenfalls möglich, dass eine breite Faserdurchmesserverteilung (bzw. die Bildung von Fasern und Bändern im Fall von PA 6) oder das Auftreten von *beads* (im Fall von CA) gewisse Reservoir- bzw. Depotwirkungen besitzen und somit die Freisetzungskinetik für die angestrebte Verwendung positiv beeinflussen. Diese Vermutungen müssen anhand weiterer experimenteller Daten näher untersucht und ausgearbeitet werden.

Aus den Freisetzungsuntersuchungen des Pheromons aus Ecoflex-Fasern ging hervor, dass ebenfalls, wie anhand des CA-System gezeigt werden konnte, Freisetzungszeiträume von über 50 Tagen erreicht wurden. Die Freisetzung des Pheromons erfolgte dabei nicht, wie bei den zuvor beschriebenen Polymersystemen unter *in vitro*-Versuchsbedingungen, sondern anhand eines offenen Systems. Unter diesen Bedingungen war ein ungehinderter Gasaustausch möglich. Aus den TGA-Untersuchungen konnte ein Freisetzungsprofil ermittelt werden, dass innerhalb der ersten 26 Tage einen (fast) linearen Verlauf wiedergibt. Durch Hinzunahme des Messwertes nach einem Freisetzungszeitraum von 50 Tagen wurde allerdings der Eindruck eines exponentiellen Verlauf der Freisetzung vermittelt.

Aus den materialspezifischen und freisetzungskinetischen Eigenschaften von Ecoflex-Fasern mit Pheromonbeladung wurde ein System entwickelt und erforscht, dass für einen Einsatz im Freiland geeignet schien. An einer großtechnischen Elektrospinnanlagen wurden Hagelschutznetze als Trägermaterialien mit pheromonbeladenen Ecoflex-Fasern beschichtet. Die Ergebnisse der in Abschnitt III 4.4 beschriebenen Freiland- bzw. Käfigversuchen unter realen Bedingungen waren sehr positiv. Sie zeigten einen mess- und reproduzierbaren Verwirreffekt

männlicher Traubenwickler über einen Zeitraum von ca. drei Wochen. TGA-Messungen der Kooperationspartner in Gießen belegen eine vollständige Freisetzung des Pheromons aus den Fasern innerhalb dieser drei Wochen. Dies lässt erkennen, dass äußere Bedingungen wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Regen und Luftbewegungen (Wind) einen sehr großen Effekt auf die Freisetzungskinetik zeigen. Die entscheidenden Faktoren stellen vermutlich hohe Temperaturen ($> 25\text{ °C}$) und Wind dar. Durch das Abtragen der Pheromonmoleküle in unmittelbarer Nähe zur Faseroberfläche durch Luftbewegungen wird nicht einer weiteren Freisetzung von Pheromonmolekülen durch mögliche Gleichgewichtseinstellung der Sättigungskonzentration des Pheromons in Luft entgegengewirkt. Es herrschen also keine Gleichgewichtsbedingungen, da das freigesetzte Pheromon dem „System“ (die Faseroberfläche mit umgebender Atmosphäre) entzogen und somit das Gleichgewicht auf die Seite einer weiteren Freisetzung verschoben wird. Eine Herausforderung wird sein, dieses bestehende System stetig zu verbessern und die Freisetzungskinetik hinsichtlich ihrer Wirkung durch äußere Einflüsse (Temperatur, Wind usw.) zu optimieren, um den Verwirreffekt im Freiland über einen längeren Zeitraum aufrecht zuhalten.

Aus materialwissenschaftlicher Sicht erscheint die Möglichkeit, Polymernanofasern als Träger von Pheromonen für Anwendungen im Pflanzenschutz zu verwenden, sehr erfolgversprechend. Es gilt allerdings zu klären, ob durch die Einbringung von polymeren Nanofasern in die Natur negative Folgen für Pflanzen und Lebewesen aller Art entstehen können. Um die Frage nach möglichen Risiken zu beantworten, beschäftigt sich der Kooperationspartner des Julius Kühn-Institutes in Berlin eingehend mit der Stabilität von Nanofasern (unter extremen Umweltbedingungen wie Temperatur, UV-Strahlung, Wind usw.) und deren Wirkung auf Modellorganismen. Besonders bei biologisch abbaubaren Nanofasern besteht die Befürchtung, dass es während des Abbauprozesses zu der Bildung von Nanofaserbruchstücken kommt, die eingeatmet werden können, wodurch eine Gefährdung von Mensch und Umwelt entsteht. Nanofaserbruchstücke und eine toxikologische Wirkung (auf Pflanzen und Lebewesen) konnten bislang von dem Kooperationspartner nicht nachgewiesen werden, was ebenfalls als sehr positives Ergebnis gewertet werden kann.

Letztendlich kann die Umsetzung, der hier dargestellten grundlegenden Untersuchungen zu einem anwendungsreifen Produkt nur dann erfolgen und Erfolg haben, wenn die Vorteile (Einsparung von Ressourcen und Arbeitsaufwand) dieser neuen Technik überzeugen und auch eine Akzeptanz in der Gesellschaft für neue Materialien basierend auf der Nanotechnologie

vorhanden ist. Der letzte Punkt ist von besonderer Bedeutung. Nur durch einen offenen Dialog mit der Öffentlichkeit, unter Berufung auf anwendungsbezogene und materialspezifische Risikountersuchungen, kann eine Akzeptanz von bzw. Interesse für neue Produkte, und damit völlig neuer Möglichkeiten, erreicht werden.

IV Präzisionselektrospinnen: Gezielte Ablage von Nanofasern und Nanofaservliesen

Der zweite große Themenbereich der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der kontrollierten und präzisen Ablage von Nano- und Mikrofasern auf Oberflächen durch eine spezielle Variante des Elektrospinnens, dem Präzisionselektrospinnen.

1. Theorie

1.1 Möglichkeiten durch Präzisionselektrospinnen

Die Suche nach Materialien mit speziellen und neuartigen Eigenschaften ist in den letzten Jahren durch viele Erkenntnisse auf dem Gebiet der Nanotechnologie stark ausgeweitet worden. Dieser Teilbereich der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit dem Präzisionselektrospinnen (engl. *high precision deposition electrospinning*), einer Variante des Elektrospinnens, welche das Potential besitzen könnte, einen neuartigen Weg für die Herstellung von neuen, auf Fasern basierenden, Materialien für neuartige Anwendungen zu beschreiten. Dabei sind nicht die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von ungeordneten Vliesstrukturen im Fokus der Forschung, sondern der hier vorgestellte Ansatz zielt auf eine kontrollierte und präzise Ablage von Einzelfasern bzw. auf ein „Bedrucken“ oder „Beschreiben“ mit spezifischen Mustern auf verschiedensten Substraten ab. Durch die Architektur dieser Ablagestrukturen sind möglicherweise Materialien für verschiedene Anwendungen zugänglich wie z.B. für sog. on-chip-Systeme.

Bei on-chip Systemen handelt es sich um Kleinstbauteile, die basierend auf der Miniaturisierung von Bauteilen, zur Herstellung kleinerer, leichter und leistungsfähigeren Produkten verwendet werden. Je nach Verwendung (beispielsweise in Bereichen der Mikroelektronik, Mikrofluidik oder Sensorik) sind spezielle Ablagestrukturen funktioneller Materialien auf diesen Bauteilen vorgeschrieben. Potentiell geeignete Anlagestrukturen bzw. Muster sind in der folgenden Abbildung 1.1, basierend auf einer präzisen Ablage von Fasern, gezeigt.

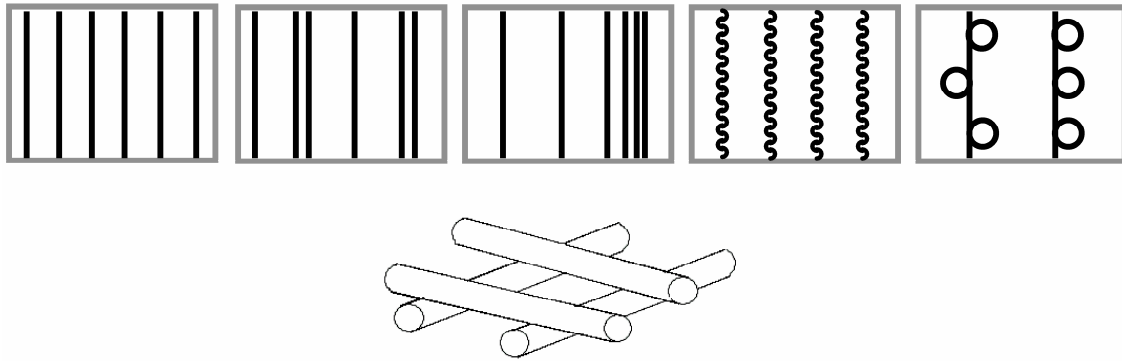


Abbildung 1.1: Herstellung präziser Ablagemuster durch Präzisionselektrospinnen.

Die Herstellung dieser Strukturen für die genannten Anwendungen durch Ablage von Fasern kann zum Einen durch gestreckte Einzelfasern mit gleichen oder unterschiedlichen Faserabständen und zum Anderen durch gewellte Fasern oder Fasern mit Schleifen erfolgen. Aus allen der gezeigten Ablagemuster ist prinzipiell auch der gezielte Aufbau von Netzwerken mit einstellbaren Eigenschaften wie z.B. Porengröße möglich, wodurch weitere Anwendungen zugänglich werden.

Alternative Wege, um ähnliche Strukturen für ähnliche Anwendungen herzustellen, sind in den letzten Jahren und Jahrzehnten entwickelt bzw. weiterentwickelt worden. Zu nennen sind beispielsweise lithographische Methoden, Drucktechniken (Tintenstrahldrucker), wozu im gewissen Maße auch das sog. *rapid prototyping* zählt oder Zwei-Photonen Laserpolymerisationen [62]. Das Drucken von speziellen Materialien wie z.B. Nanodrähten für mikroelektronische oder sensorische Anwendungen oder Seidenfäden für optische Anwendungen stellen aktuelle Forschungsgebiete dar [63, 64].

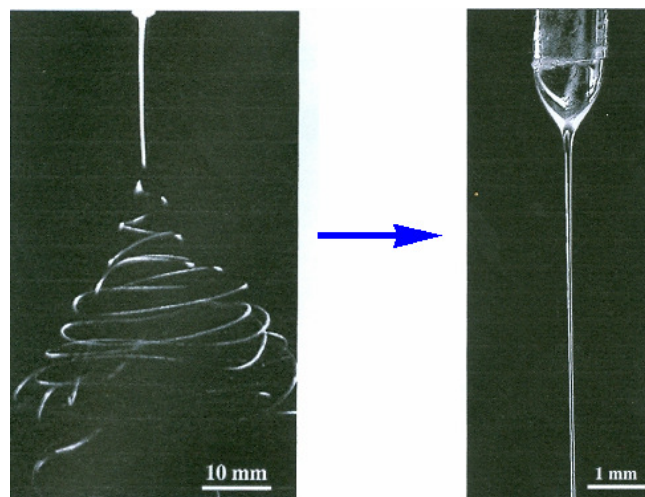
Die genannten Methoden zur Herstellung funktioneller neuartiger Bauteile zeigen allerdings einige Nachteile, die durch eine begrenzte Auswahl verwendbarer Materialien begründet sind. Nur spezielle Materialien wie z.B. funktionalisierte Polymersysteme, erfüllen die Anforderungen für photolithographische Methoden, Laserpolymerisationen oder Drucktechniken. Die erwarteten Vorteile des Präzisionselektrospinnen liegen in der Annahme begründet, dass prinzipiell alle Polymere, die auch durch konventionelles Elektrospinnen versponnen werden können, ebenfalls verarbeitet werden können und dadurch eine große Bandbreite für viele Anwendungen gegeben ist. Eine zusätzliche Funktionalisierung der resultierenden Faser ist durch Zugabe funktioneller Substanzen zu der Spinnlösung realisierbar. Des Weiteren ist ein „Brückenbau“ bzw. Aufbau von Netzwerken mit kontrollierten

Eigenschaften wie bereits erwähnt theoretisch möglich. Besonders der letzte Punkt kann eine entscheidende Verbesserung in der Herstellung von Matrixgerüsten für Anwendungen in der Gewebezüchtung (engl. *tissue engineering*) darstellen.

Im Folgenden werden die Fragestellungen, wie die Herstellung präziser und komplexer Strukturen über den Elektrospinnprozess zu realisieren war, welche Ansätze dafür verfolgt werden mussten und welche Prozesse bei der Strukturbildung bzw. Ablage von Fasern eine entscheidende Rolle spielten, nacheinander behandelt.

1.2 Ansatz für eine gezielte Ablage von Fasern durch Präzisionselektrospinnen

Der Schlüssel zu einer kontrollierten und präzisen Ablage von Fasern beruht auf einigen entscheidenden Unterschieden im Vergleich zu dem konventionellen Elektrospinnen. Eine präzise Faserablage kann nur verwirklicht werden, wenn der Ablagebereich der Fasern verkleinert wird. Dies kann nur durch die Verhinderung der chaotischen, spiralförmigen Bewegung des Jets, hervorgerufen durch die in Abschnitt III 1.3 vorgestellten Instabilitäten, d.h. nur unter Ausnutzung des linearen Segmentes des Jets erreicht werden. Die folgende Abbildung 1.2 verdeutlicht diesen Ansatz.



**Abbildung 1.2: Präzisionselektrospinnen durch Ausnutzung
des linearen Teils des Jets [41].**

Doch die Frage, die es zu beantworten galt, war, wie man nur den linearen Teil des Jets während des Elektrospinnprozesses ausnutzen konnte. Die Antwort des hier beschriebenen

Ansatzes zielte auf eine starke Verringerung des Elektrodenabstandes von typischerweise 10 bis 50 cm (im konventionellen Elektrospinnen) auf bis unterhalb von 1 mm ab. Es stellte sich weiterhin die Frage, ob der Elektrospinnprozess bei diesen Distanzen überhaupt funktioniert. Mögliche allgemeine Probleme könnten sein, dass erstens aus elektrostatischen Gründen kein Jet gebildet wird, oder zweitens, dass, wenn ein Jet gebildet wird, durch das Ausbleiben der Biegeinstabilitäten sehr dicke Fasern bzw. Filme (mit Durchmessern einiger μm) entstehen. Ein drittes mögliches Problem könnte sein, dass die entstehenden Fasern bzw. Filme noch große Mengen an Lösungsmittel beinhalten, da die geringe Flugzeit für ein vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels nicht ausreicht. Allerdings geht eine Annahme davon aus, dass durch Wahl geeigneter Polymersysteme, Konzentrationen und weiterer entscheidender Prozessparameter -wie angelegter Spannung und Durchfluss-, der Spinnprozess variiert und angepasst werden kann. Es wurde angenommen, dass dadurch eine Ablage von dünnen Fasern (mit Durchmessern im Bereich einiger 100 nm bis einigen Mikrometer) auf Distanzen von einigen Millimeter stattfindet und diese auch je nach Parameterwahl gesteuert werden kann. In der Literatur lassen sich dies bezüglich einige Ansätze finden [65-68].

Kameoka et al., Sun et al. und Chang et al. konnten bereits zeigen, dass einerseits Elektrospinnen auf kurze Distanzen (bis herab zu 0.5 mm) möglich ist und andererseits eine gezielte Ablage durch Verwendung spezieller Apparaturen erfolgen kann. Durch Belardi et al. wurde ein experimenteller Aufbau entwickelt, durch den verschiedene Ablagemuster auf Siliziumoberflächen hergestellt werden konnten. Die entscheidende Frage, welche Prozesse bzw. Mechanismen bei einer Faserablage durch Elektrospinnen auf kleine Distanzen involviert sind, gilt es im Folgenden zu erläutern.

1.3 Mechanismus der Einzelfaserablage: Strukturbildung durch *buckling*

Um die Einzelfaserablage bzw. die an einer Strukturbildung beteiligten Prozesse und Mechanismen zu betrachten, gilt im Vorfeld zu klären, welche Kräfte auf einen viskosen Flüssigkeitsfaden beim Auftreffen auf eine Oberfläche wirken (zunächst ohne angelegte Spannung). Um dies zu veranschaulichen wird folgender Versuchsaufbau gewählt: Aus einer Öffnung (z.B. einer Kapillare) tritt ein viskoser Flüssigkeitsfaden (Jet) aus, erfährt eine Dehnung entlang der Jetachse und trifft mit einer gewissen Geschwindigkeit (Fließgeschwindigkeit) aus einer bestimmten Höhe bzw. L Länge auf die Oberfläche einer feststehenden Platte. Beim Auftreffen des gravitationsgetriebenen Jets auf die Oberfläche unterliegt er longitudinalen Kompressionskräften, die einerseits auf Reibungskräften zwischen dem Jet und der (in diesem Fall) Luft oder andererseits auf eine Kompression des bereits aufgetroffenen Jetsegmentes zurückgeführt werden können, wodurch eine Auslenkung bzw. Knickung des Jets mit der Amplitude H , bezogen auf die ursprüngliche Jetachse z resultiert. Graphisch kann dies durch folgende Abbildung 1.3 verdeutlicht werden.

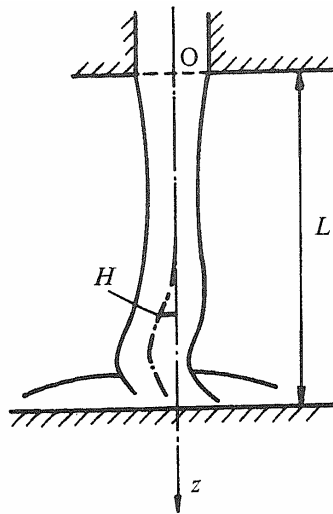


Abbildung 1.3: Buckling eines, auf einer Oberfläche auftreffender, viskoser Flüssigkeitsfaden
(O = Austrittsdüse, L = Länge des Abstandes zwischen Austrittsdüse und einer Platte, H = Amplitude der Oberflächenabstoßung des Jets, z = longitudinale Koordinate des ungestörten Jets) [69, 70].

Das in Abbildung 1.3 erkennbare Verbiegen bzw. Knicken des Jets beim Auftreffen auf eine Oberfläche, bedingt durch die beschriebenen longitudinalen Kompressionskräfte, wird in der englischen Literatur als sog. *buckling* beschrieben. Dieser Begriff wird im Folgenden ebenfalls weiter verwendet. Auf Oberflächen auftreffende Jets viskoser Flüssigkeiten und das da-

bei auftretende Phänomen des *bucklings* wurden intensiv von J. O. Cruickshank and B. R. Munson (1981) und J. O. Cruickshank (1988) experimentell untersucht [69, 71].

Durch die experimentellen Befunde konnte ein Grenzwert bzw. eine Kenngröße ermittelt werden, die das *buckling* von viskosen Flüssigkeitsjets durch REYNOLDS-Zahlen Re (bezogen auf ein entsprechendes System) beschreiben. Die REYNOLDS-Zahlen sind ein dimensionsloses Maß für das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften und ergeben sich nach

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} = \frac{v \cdot d}{\nu} \quad (4)$$

mit ρ = charakteristische Dichte des Fluides, v = charakteristische Strömungsgeschwindigkeit, d = charakteristischer Strömungsdurchmesser, η = dynamische Viskosität, ν = kinematische Viskosität.

Buckling tritt bei Jets im Allgemeinen mit $Re < 1.2$ auf. Jets mit $Re > 1.2$ sind stabil und verbleiben gradlinig (rectilinear) an dem Ort des Auftreffens und zeigen demnach kein *buckling*. Auch der Abstand zwischen Austrittsdüse und Platte spielt eine entscheidende Rolle für das Auftreten von *buckling*. Wenn L kleiner als ein bestimmter Grenzwert von L_1 ist, tritt ebenfalls kein *buckling* auf. Bei Bedingungen von $Re < 1.2$ und $L > L_1$ resultiert eine zweidimensionale Bewegung des Jets beim Auftreffen auf die Oberfläche, die der Form einer planaren Kurve entspricht. Unter diesen Bedingungen wird der Jet, aufgrund der Auslenkung der Jetachse gefaltet und auf der Oberfläche abgelegt (Abbildung 1.4 a)). Bei größeren Abständen nimmt aufgrund stärker ausgeprägten Auslenkungen der Jet die Form einer Helix an (dreidimensionale Bewegung des Jets) und beginnt sich in Form von Schleifen bzw. Ringen auf der Oberfläche aufzuschichten (Abbildung 1.4 b)).

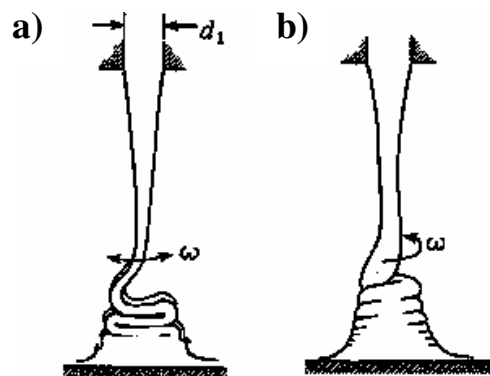


Abbildung 1.4: Unterschiedliche Zustände von *buckling* eines viskosen Flüssigkeitsjet.

a) zweidimensional-gefalteter und b) helikal-verdrehter Jet [69].

Dieses interessante Phänomen des *bucklings* von viskosen Flüssigkeitsjets ist nicht nur beim Auftreffen auf eine feststehende Oberfläche zu beobachten. Wenn viskose Flüssigkeitsjet nicht mehr auf feststehende Oberflächen auftreffen, sondern auf eine sich bewegende, entstehen durch *buckling* interessante Strukturen von überraschender Komplexität. S. Chiu-Webster und J. R. Lister (2006) beschreiben anhand experimenteller Befunde Ablagestrukturen durch *buckling* von Honigfäden (bzw. „Honigjets“) auf einer sich bewegenden Oberfläche [72]. Der experimentelle Aufbau ist in der folgenden Abbildung 1.5 gezeigt.

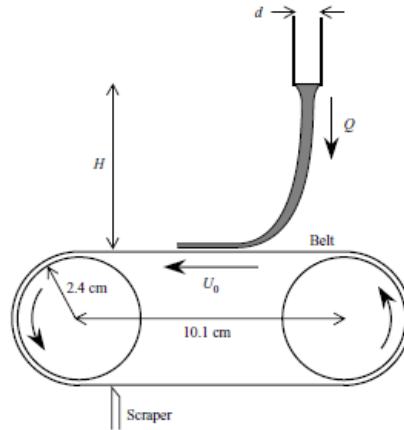


Abbildung 1.5: Experimenteller Aufbau für den Fall eines Honigfadens auf eine sich bewegende Oberfläche. (Mit d = Durchmesser der Austrittsdüse, Q = Volumenfluss, H = Abstand zwischen Düse und sich bewegender Oberfläche, U_0 = Geschwindigkeit der Bewegung) [72].

Aus Abbildung 1.5 ist der Fall eines Honigfadens (aus der Höhe H) mit einem Volumenfluss Q aus einer Düse (mit dem Durchmesser d) auf eine sich, mit der Geschwindigkeit U_0 , bewegende Oberfläche zu erkennen. Das Zusammenspiel dieser entscheidenden Parameter gibt den Einfluss auf den austretenden Jet und die daraus resultierenden Strukturen vor. In der folgenden Abbildung 1.6 ist der Einfluss auf den austretenden Jet bei Variation der Bewegungsgeschwindigkeit von 17.7 über 10.5 bis 7.5 cm / s (Abbildung 1.6 a) –c)) zu erkennen.

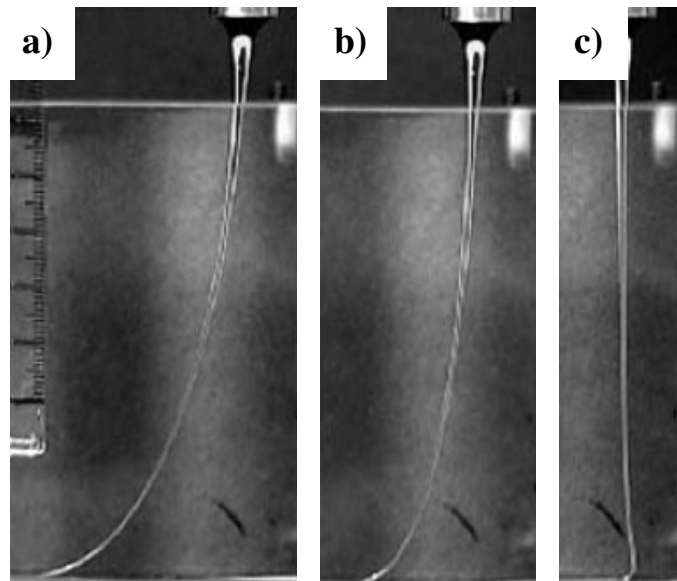


Abbildung 1.6: Einfluss auf einen Honigjet bei Variation der Bewegungsgeschwindigkeit der Oberfläche von a) 14, b) 10.5 und c) 7.5 cm / s bei einem konstanten Abstand $H = 10$ cm [72].

Der Einfluss der Bewegungsgeschwindigkeit der Oberfläche oder Substratgeschwindigkeit bei konstantem Abstand auf einen auftreffenden Honigjet lässt erkennen, dass bei hohen Bewegungsgeschwindigkeiten eine zusätzliche Dehnung auf den auftreffenden Jet wirkt, welche einem möglichen *buckling* entgegenwirkt (Abbildung 1.6 a)). In diesem Fall sind Ablagegeschwindigkeit bzw. der Jetfluss und die Bewegung der Oberfläche in ähnlichen Größenordnungen. Nimmt das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Jetfluss und der Bewegung der Oberfläche zu, wirken die zuvor beschriebenen Kompressionskräfte auf den auftreffenden Jet, wodurch eine Auslenkung erfolgt. Bei Wahl geeigneter Prozessparameter, können eine Vielzahl verschiedenster Ablagestrukturen bzw. Muster auf der Oberfläche entstehen. Eine kleine Auswahl einiger charakteristischer Strukturen ist in der folgenden Abbildung 1.7 gezeigt.

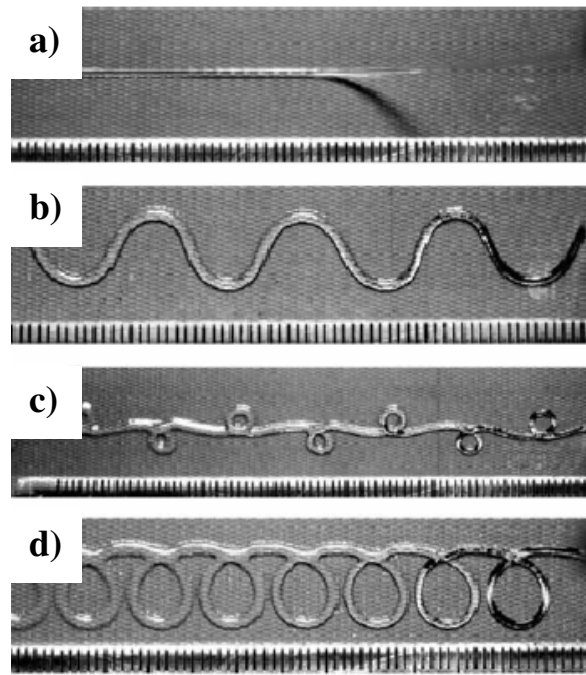


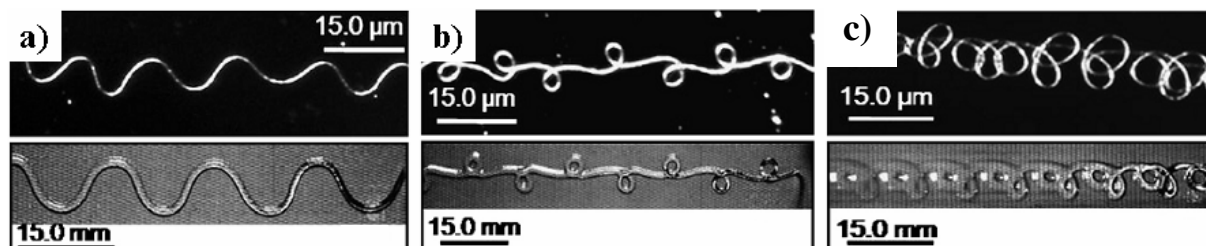
Abbildung 1.7: Verschiedene Ablagestrukturen durch *buckling* von Honigjets auf einer sich bewegenden Oberfläche bei ausgewählten Parametern: a) $H = 8 \text{ cm}$, $U_0 = 4.5 \text{ cm / s}$, b) $H = 8 \text{ cm}$, $U_0 = 3.8 \text{ cm / s}$, c) $H = 11 \text{ cm}$, $U_0 = 4.4 \text{ cm / s}$ und d) $H = 9 \text{ cm}$, $U_0 = 1.8 \text{ cm / s}$ [72].

Zu erkennen ist, dass gestreckte bzw. lineare Honigfäden abgelegt werden können. Das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Jetfluss und der Bewegung der Oberfläche ist in diesem Fall ungefähr 1, d.h. eine zusätzliche Dehnung des Jets (Abbildung 1.7 a)) verhindert das *buckling*. Bei steigendem Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Jetfluss und der Bewegung der Oberfläche ist *buckling* möglich, was sich über verschiedenste Formen von gewellten Honigfäden über Fäden mit Schleifen unterschiedlicher Größe und Frequenz, je nach Parameter, darstellt.

Im Bezug auf die gezielte Ablage von Fasern, hergestellt durch die Methode des Elektrospinnens, stellt sich die Frage, ob ähnliche Ablagemuster durch *buckling* eines geladenen Jets auf sich bewegende Oberflächen entstehen und ob diese Ablagestrukturen mit denen von Honigfäden verglichen werden können. Reneker et al. sind dieser Frage nachgegangen und untersuchten durch Verwendung eines modifizierten Elektrospinnaufbaus das Verhalten des *bucklings* von geladenen Elektrospinnjets [28, 73].

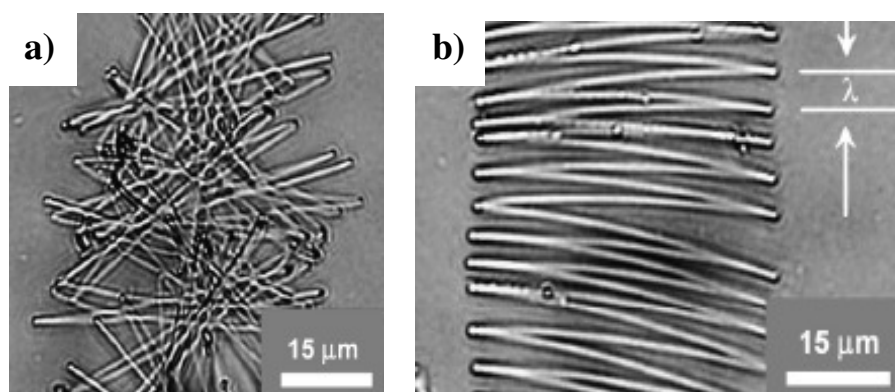
Die Gegenelektrode dieses speziellen Aufbaus ist keilförmig und kann unter verschiedenen Winkeln ($0-45^\circ$) in eine Richtung mit Geschwindigkeiten von bis zu 3 m / s bewegt werden. Die Gegenelektrode wurde während des Versuches in eine Richtung verfahren, wodurch sich der Elektrodenabstand entsprechend des eingestellten Winkels veränderte. Die Ergebnisse zeigen, dass viele der zuvor beschriebenen Ablagestrukturen von ungeladenen gravitationsge-

triebenen Jets auf einer sich bewegenden Oberfläche, direkt mit geladenen Jets vergleichbar sind. Die folgende Abbildung 1.8 gibt nur einen kleinen Ausschnitt möglicher, vergleichbarer Ablagemuster wieder.



**Abbildung 1.8: Vergleich der Ablagemuster durch *buckling*:
Elektrospinnjets (aus Polyethylenoxid (PEO)) vs. Honigjets: a) gewellte Fasern/Fäden, und
b) und c) Fasern/Fäden mit Schleifen unterschiedlicher Größe und Frequenz [28].**

Der Abbildung 1.8 kann weitergehend entnommen werden, dass die Wellenlängen bzw. Frequenzen der Strukturen, sowie die Größe der entstandenen Schlaufen im direkten Zusammenhang zueinander stehen. Aus den beschriebenen Elektrospinnversuchen sind allerdings noch weitere Strukturen hervorgegangen, die einerseits im Konsens mit denen in Abbildung 1.9 stehenden zwei dimensional gefalteten Ablagestruktur stehen, allerdings keine konkreten Analogien zu den gezeigten Ablagemustern von Honigjets besitzen. Die folgende Abbildung 1.9 zeigt gefaltete Polylaktid (PLA) Bänder.



**Abbildung 1.9: Durch *buckling* gefaltete PLA-Bänder in Form von
a) ungeordneten und b) Zickzack-Mustern [28].**

Wie in Abschnitt III 1.3 beschrieben wurde, ist das Auftreten bänderähnlicher Strukturen durch Elektrospinnen ein wohl bekanntes, auftretendes Phänomen. Durch *buckling* dieser Bandstrukturen auf einer sich bewegenden Oberfläche, ergeben sich die hier gezeigten typischen Strukturen in ungeordneter bzw. Zickzack-Form (Abbildung 1.9 a) und b)).

Anhand der hier vorgestellten theoretischen Betrachtungen und experimentellen Befunden kann der Mechanismus bzw. die entscheidenden Parameter für eine kontrollierte und präzise Ablage von Fasern unter Ausnutzung des linearen Teils eines geladenen Jets ermittelt und charakterisiert werden. Die entscheidenden Parameter setzen sich einerseits aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften des viskosen Fluides (wie z.B. Material, Molekulargewicht, Konzentration, Viskosität, Oberflächenspannung) und andererseits aus den Prozessparametern (wie z.B. Fallhöhe bzw. Elektrodenabstand, Jetdurchmesser, Jetgeschwindigkeit bzw. Jetfluss, sowie die Bewegungsgeschwindigkeit der Oberfläche) zusammen. All diese Einflussfaktoren gilt es in Korrelation zu setzen, um Fasern gezielt ablegen zu können. Ein entscheidender Faktor wird im Folgenden näher erläutert.

Wie bereits in III 1.3 dargelegt wurde, können typische Ablagegeschwindigkeiten der Fasern beim Auftreffen auf die Gegenelektrode beim konventionellen Elektrospinnprozess im Bereich von über 50 m / s liegen. Die Geschwindigkeiten, mit denen sich das lineare Segment des Jets bewegt, sind wesentlich geringer. Geschwindigkeitsmessungen an dem linearen Teil des Jets haben gezeigt, dass die Jetgeschwindigkeit mit zunehmender Position entlang des Jets zunimmt. Die Geschwindigkeiten des linearen Jetsegmentes liegen in Bereichen einiger 10 cm / s bis ca. 4 m / s. Die folgende Abbildung 1.10 gibt Geschwindigkeitsmessungen bezüglich der Position entlang eines Polyethylenoxid Jets bei verschiedenen Feldstärken wieder.

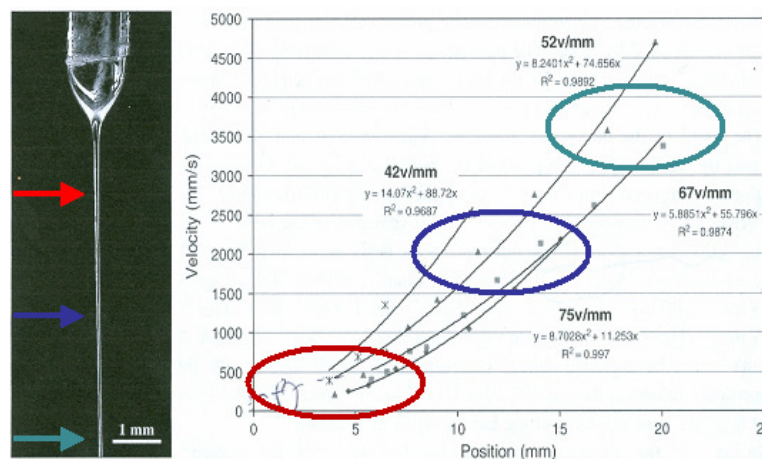


Abbildung 1.10: Jetgeschwindigkeit als Funktion der Position bei verschiedenen Feldstärken [28, 74].

Wie aus der Abbildung 1.10 entnommen werden kann, sinkt dementsprechend die Geschwindigkeit des Jets mit kleiner werdenden Jetlängen von ca. 4 m / s auf ca. 20 cm / s bzw. sogar unter 10 cm / s ab. Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass bei wie zu vor beschriebenen

Elektrodenabständen von einigen Millimetern, mit denen beim Präzisionselektrospinnen gearbeitet wird, mit ähnlichen Jetgeschwindigkeiten von ca. 10 bis 20 cm / s zu rechnen ist.

Eine präzise Ablage bzw. das Bedrucken von Substraten mit spezifischen Mustern setzt des Weiteren eine Bewegung des Substrates voraus. In dem hier beschriebenen Ansatz findet eine in drei Raumrichtungen bewegliche Gegenelektrode Verwendung.

Aus diesen beiden entscheidenden Faktoren ergibt sich Folgendes: Die Ablagestrukturen können wie zuvor bei ungeladenen Jets durch das Verhältnis von Jetlänge des linearen Teils des Jets (und dadurch der Jetgeschwindigkeit) und der Verfahrensgeschwindigkeit der Gegenelektrode kontrolliert werden. Wenn die Jetgeschwindigkeit und die Bewegungsgeschwindigkeit der Gegenelektrode in ähnlichen Bereichen liegen, wird die Ablage von gestreckten bzw. linearen Fasern zu beobachten sein (siehe oben). Wenn durch sensible Veränderungen der Spinnparameter die Geschwindigkeit des Jets größer wird, als die der Gegenelektrode, ist mit der Ablage der dargestellten wellenähnlichen oder geschlaufenen Fasern durch das Phänomen des *bucklings* zu rechnen. Liegt die Jetgeschwindigkeit weit über der Geschwindigkeit der Gegenelektrode, werden komplexere Ablagestrukturen erhalten, die dem Aufbau und der Morphologie eines Vlieses ähneln.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wird auf die Konstruktion einer Anlage eingegangen, die unter Berücksichtigung der hier vorgestellten theoretischen Grundlagen eine gezielte und kontrollierte Ablage von Fasern mit Durchmessern im Bereich einiger 100 nm bis wenigen Mikrometern auf Siliziumoberflächen ermöglicht. Doch zunächst werden mögliche Effekte theoretisch beleuchtet, die durch eine präzise Ablage von Fasern auf Substraten auftreten können.

1.4 Farbeffekte von Nanofasern

Aufgrund ihrer Dimensionen besitzen Mikro- und Nanofasern allgemein das Potential mit sichtbarem Licht wechselzuwirken. Dabei können sowohl der Jet als auch die resultierenden Fasern Farbeffekte unter bestimmten Lichtverhältnissen zeigen. Zunächst werden auftretende Farbeffekte bzw. die and der Farbentstehung beteiligten Mechanismen und Prozesse in Elektrospinnjets näher erläutert. Je nach Beleuchtung (typischerweise mit Weißlicht) und Beleuchtungsrichtung können diese Farbeffekte einerseits im linearen Segment des Jets oder andererseits in den Bereichen der einsetzenden Biegungsinstabilitäten auftreten. Die folgende Abbildung 1.11 gibt Farbeffekte in beiden Regionen des Jets wieder.

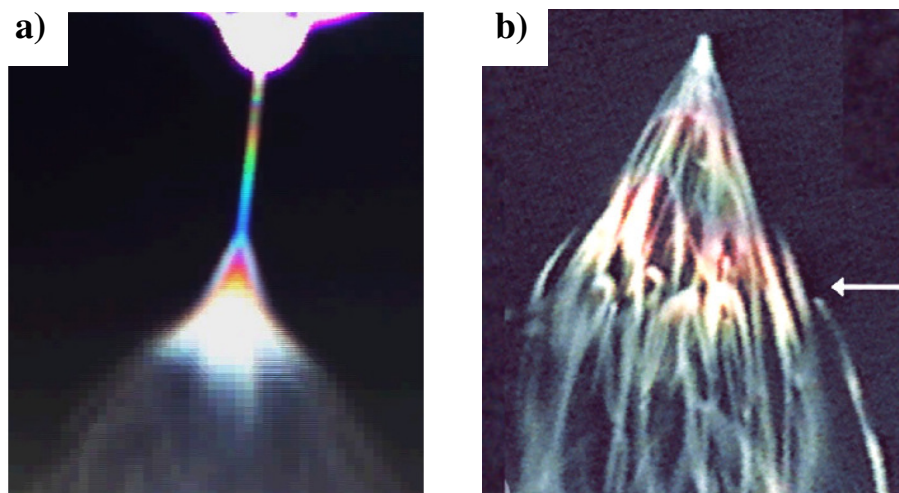


Abbildung 1.11: Farbeffekte in verschiedenen Regionen eines Elektrospinnjets.

a) Lineares Jetsegment und b) erste Instabilitätsregion [34].

Die in Abbildung 1.11 veranschaulichte Farbentstehung kann auf Interferenzeffekte zurückgeführt werden. Interferenzfarben von Jets treten bei Durchmessern von ca. $15\text{ }\mu\text{m}$ (im linearen Segment des Jets) bis herab zu $0.5\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Farben von beleuchteten Jets sind mit denen von Filmen vergleichbar, die Seifenblasen ausbilden. Seifenblasen zeigen aufgrund von Dünnschichtinterferenzen je nach Dicke des Films, Farben des gesamten Farbspektrums des sichtbaren Lichtes. Für einen Elektrospinnjet bedeutet dies, dass durch die jeweiligen Farben Rückschlüsse bezüglich des Durchmessers in bestimmten Regionen des Jets gezogen werden können und somit eine Kontrolle des Spinnprozesses erfolgen kann. Reneker et al. beschreiben eine direkte Abhängigkeit von Jetdurchmesser und entstehender Interferenzfarbe. Demnach liegen die Jetdurchmesser in den ersten Instabilitätsregionen im Bereich der Lichtwellenlänge, d.h. Jets mit Durchmessern von ca. 400 nm erscheinen entsprechend blau. Wider-

sprüchlich erscheint hingegen die Farbentstehung im linearen Segment des Jets. Die Durchmesser liegen in diesem Fall oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Die Farbeffekte können möglicherweise auf Interferenzen zurückgeführt werden, die durch das Phänomen der Mie-Streuung entstehen können, nachdem elektromagnetische Strahlung (bzw. Licht) an einem Objekt gestreut wurde. Mie-Streuung kann an Objekten ähnlicher bzw. größerer Abmessungen -bezogen auf die entsprechende Lichtwellenlänge- beobachtet werden. Möglicherweise spielen auch ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge bei der Farbentstehung des linearen Jetsegmentes eine entscheidende Rolle.

Auch Fasern, die durch konventionelles Elektrospinnen auf Substraten in dünnen Schichten abgelegt werden, können Interferenzfarben zeigen. Kuwayama et al. beschrieben die Herstellung von farbigen Dünnschichten auf Aluminiumsubstraten über die Methode der *electrospray deposition*. Die Dünnschichten bestehen dabei sowohl aus Fasern als auch aus Partikeln (bzw. Tröpfchen), wobei abhängig vom Durchmesser (ca. 400-900 nm) alle Farben des sichtbaren Lichtes beobachtet werden können [75]. Die Farbentstehung basiert in diesem Fall ebenfalls auf Dünnschichtinterferenzen. Die Interferenzwellenlänge ist gegeben durch

$$2nd \cdot \cos \theta = \lambda m \quad (5)$$

mit n = Brechungsindex, d = Schichtdicke, θ = Brechungswinkel, λ = Wellenlänge und m = Ordnungen. Nach Kuwayama et al. können je nach Faserdurchmesser bzw. Morphologie und Schichtdicke Farben von rot, über gelb, grün bis hin zu blau erzeugt werden.

Vereinfacht betrachtet, ergibt sich die Schichtdicke durch den Faserdurchmesser unter Annahme, dass nur eine Schicht abgelegt wurde. In der folgenden Abbildung 1.12 wird das Auftreten von Dünnschichtinterferenz an Fasern schematisch veranschaulicht.

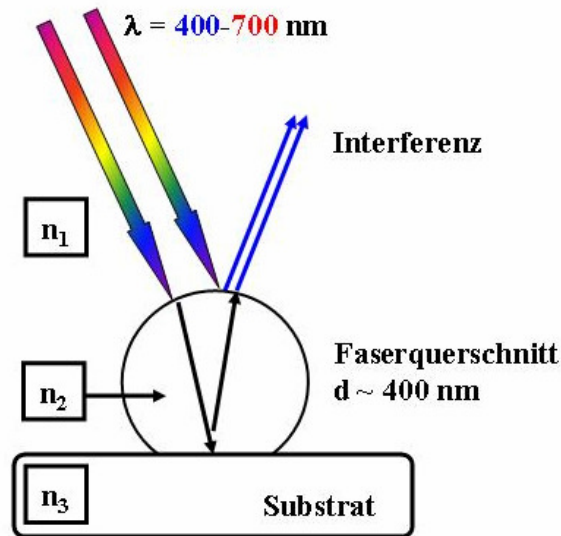


Abbildung 1.12: Dünnschichtinterferenz bei einer Faser ($d \sim 400 \text{ nm}$). Licht im sichtbaren Bereich erfährt einen Gangunterschied, der in diesem Beispiel die Auslöschung des gelben Anteils durch destruktive Interferenz zur Folge hat. Der Anteil der Komplementärfarbe Blau erhöht sich, die Faser erscheint blau.

Beim Auftreffen des Lichts auf die Fasern wird ein Teil reflektiert, ein weiterer Teil dringt ein und wird wiederum von der Oberfläche des Substrates zurückgeworfen. Dabei erfährt das Licht einen Gangunterschied bezüglich weiterer Wellen, die von der Oberfläche der Fasern reflektiert werden. Es entstehen Interferenzen, die konstruktiv oder destruktiv ausfallen können. In dem in Abbildung 1.12 dargestellten Beispiel (Faserdurchmesser $\sim 400 \text{ nm}$) interferieren die gelben Anteile des Lichtes destruktiv, wodurch sich komplementär der blaue Anteil des Lichtes erhöht. Änderungen im Durchmesser der Fasern bewirken demnach Gangunterschiede und daraus resultierend die Interferenz verschiedener Wellenlängen bzw. Farbigkeit.

Reneker et al. beschreiben weitergehend die Entstehung von Farben bei Fasern verschiedener Durchmesser von ca. 500 bis 5000 nm. In der Abbildung 1.13 sind Polyetherimid-Fasern dargestellt. Erkennbar ist hier, dass die querverlaufenden Fasern in der Aufnahme gestreckt sind, resultierend aus den typischen Biegeinstabilitäten. Viele der anderen Fasern zeigen wiederholende Strukturelemente wie z.B. Wellen oder Schlaufen in z.B. „e“-Form, die auf mechanisches *buckling* beim Auftreffen des Jets auf der Gegenelektrode zurückzuführen sind.

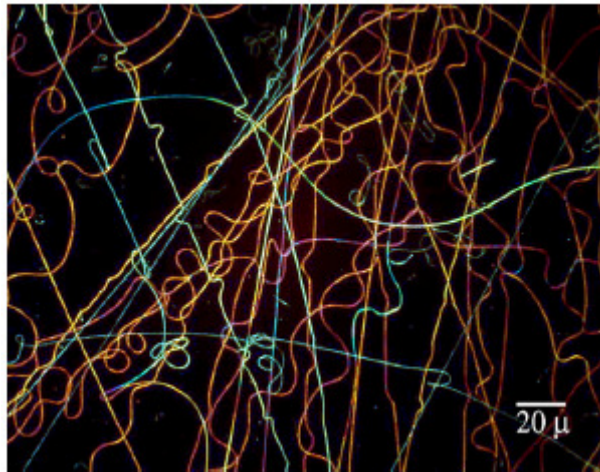


Abbildung 1.13: Mikroskopische Aufnahme von farbigen Polyetherimid-Fasern mit Durchmessern von 0.5 bis 5 µm [34].

Reneker et al. machen Unterschiede im Durchmesser für die verschiedenen Farben von gestreckten (bläulich) und gewellten bzw. geschlauchten Fasern (gelblich bis rot/violett) verantwortlich. Zum Teil variiert ebenfalls der Durchmesser entlang einer -in diesem Beispiel gezeigten Faser- wodurch entsprechend Farbänderungen sowohl abrupt als auch fließend erfolgen.

Anhand dieses Beispiels kann verdeutlicht werden, dass durch eine gezielte und kontrollierte Einzelfaserablage auf Substraten Farbeffekte hervorrufen werden könnten. Durch die Wahl bestimmter Spinnparameter könnten sowohl gestreckte als auch gewellte bzw. geschlaufte Fasern verschiedene Interferenzfarben durch Dünnschichteffekte erzeugen. Ein Teil des weiteren Verlaufs dieser Arbeit wird dieses Thema aufgreifen und anhand einiger Beispiele die Farbentstehung von präzise abgelegten Einzelfasern beschreiben.

Doch zunächst werden experimentelle Daten zu den verwendeten Materialien und Methoden gegeben. Im Anschluss daran werden die Konstruktion einer Präzisionselektrospinnanlage und die erzielten Ergebnisse beschrieben.

2. Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Materialien

Verschiedene Polymersysteme wurden an einer Präzisionselektrospinnanlage versponnen, deren Konstruktion in Abschnitt IV 3.1 vorgestellt wird. Dabei wurde auf Systeme zurückgegriffen, die durch konventionelles Elektrospinnen problemlos zu Fasern im Submikrometerbereich verarbeitet werden können. Bei den Polymeren handelt es sich um Polyethylenoxid (PEO, Sigma Aldrich, $M_w = 900\,000\text{ g / Mol}$), um Polyvinylalkohol (PVA, Mowiol, Hydrolysegrad 98%, $195\,000\text{ g/Mol}$) und um Polyamid 6 (PA 6, Ultramid B3, BASF, $18\,000\text{ g / Mol}$). Lösungen der einzelnen Polymeren wurden angesetzt: PEO in deionisierten Wasser (4wt%), von PVA in deionisierten Wasser (7 wt%) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und PA 6 in konzentrierter Ameisensäure (20 wt%). Wenn nicht anders angegeben, wurden die Lösungen bei RT für einige Stunden gerührt, bis das Polymer vollständig gelöst war. Lösungen aus PVA /Wasser wurde Kupfer(II)nitrat trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Karl Roth GmbH) in gleichen Anteilen (bezogen auf die Masse des Polymers) den Lösungen zugegeben, wodurch die Leitfähigkeit der Lösung erhöht wurde.

2.2 Verwendete Methoden

Um Ablagemuster und entstandene Strukturen auf Siliziumsubstraten (Siltronic, dotiert) sowie Faserdurchmesser und Fasermorphologie der einzelnen Polymersysteme zu untersuchen, wurde sich der Digitalmikroskopie (Keyence VHX 100K) unter verschiedenen Beleuchtungsarten (Auflicht und Durchlicht, Lichtquelle: Philips, Fibre optical Lamp, 6834 FO, 12V, 100W) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM, JEOL 7500F SEM) bedient. Die Faserdurchmesser wurden mithilfe eines Computerprogramms (Image J 1.37v) durch Vermessung von verschiedenen Fasern charakteristischer Bereiche der Probe bestimmt.

Für genauere Untersuchungen zur Entstehung und zum Verhalten von *buckling* in Elektrospinnjets wurden Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (Optronis Camrecord CR 5000 X2) mit einem zusätzlichen Objektiv (Navitar, Zoom 6000) durchgeführt. Um die Form der abgelegten Fasern zu untersuchen, wurden anhand einer Probe rasterkraftmikroskopische-Messungen (AFM, Nanosurf easyScan) durchgeführt. Die

Leitfähigkeiten von vier verschiedenen Lösungen wurden durch eine Messelektrode (inoLab Terminal Level 3) bestimmt.

3. Ergebnisse

3.1 Konstruktion der Präzisionselektrospinnanlage

Unter Verwendung eines experimentellen Aufbaus von Jacob Belardi konnte bewiesen werden, dass eine präzise und kontrollierte Ablage von Fasern durch die Methode des Elektrospinnens bei kleinen Elektrodenabständen (bis herab zu 1 mm) erzielt werden konnte [68].

Dieser experimentelle Aufbau basierte im Wesentlichen auf einer manuell in die drei Raumrichtungen verstellbaren selbst hergestellten Glaskapillare, durch die die Spinnlösungen mittels eines Vorschubmechanismus gedrückt wurden. Die Kapillare wurde über einer Gegenelektrode in Abständen von einigen Millimetern platziert. Die Gegenelektrode konnte durch Bewegung von drei Achsen verschiedene Positionen, bezüglich der feststehenden Kapillaren, einnehmen. Die Achsen wurden durch Schrittmotoren angetrieben und computergestützt (durch das Programm LabView, National Instruments) angesteuert, wodurch sie programmierte Bewegungen ausführen konnten. Um Aussagen über den Spinnprozess bzw. über die mögliche Ablagestruktur treffen zu können, erfolgte eine Jetbeobachtung über ein Kamerasystem. Bauteile wie die Kanüle, Kanülenhalterung, das Tischsystem (der drei Bewegungsachsen) sowie Kabel und Anschlüsse für entsprechende Hochspannungsgeneratoren, wurden in einem Kasten verbaut, um Verletzungsgefahren durch Hochspannung oder die Achsenbewegung des Tischsystems zu minimieren. Das Kamerasystem wurde außerhalb des Kastens positioniert. In der folgenden Abbildung 4.1 sind dieser erste experimentelle Aufbau und ein damit hergestelltes Ablagemuster dargestellt.

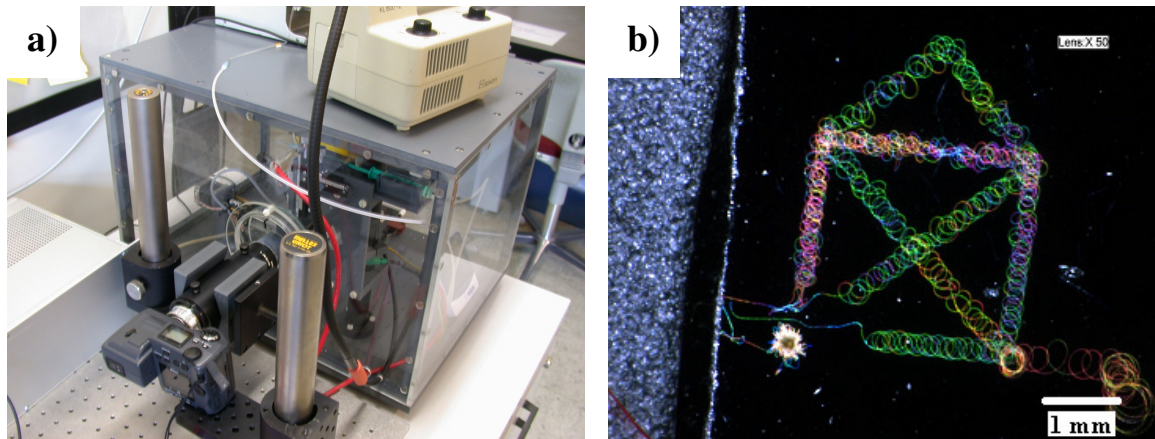


Abbildung 4.1: a) Experimenteller Aufbau und b) ein damit erzielte Ablagemuster [68].

Durch die Verwendung des in Abbildung 4.1 a) dargestellten Aufbaus konnte erfolgreich die präzise Ablage, bzw. das Beschreiben eines Substrates (Silizium Wafer) mit spezifischen Mustern, in diesem Fall mit einem „Das Haus vom Nikolaus“-Motiv, gezeigt werden (Abbildung 4.1 b)).

Allerdings hat dieser erste experimentelle Aufbau einige Nachteile, die zu Problemen geführt haben. Die Aufgabe dieser Arbeit bestand in diesem Teil darin, die entstandenen Nachteile und Probleme aufzuzeigen und daran anzuknüpfen, diese Probleme mit der Konstruktion einer neuen Präzisionselektrospinnanlage zu lösen. Die entstandenen Komplikationen traten in Bereichen vieler entscheidender Parameter auf:

- 1) Handhabung: Der Probeneinbau sowie der Herstellungsprozess der verwendeten Glaskanülen waren umständlich. Die Kontaktierung der Glaskanülen erfolgte durch einen, in die Glaskapillaren eingearbeiteter Draht, wodurch die Kontaktierung der Spinnlösung kompliziert war.
- 2) Reproduzierbarkeit der Ergebnisse: Die durch Erwärmen und Ausziehen dünner Glasröhrchen selbst hergestellten Glaskanülen besaßen unterschiedliche Längen und Durchmesser. Durch zusätzliche, unregelmäßige Flussraten durch den Vorschubmechanismus konnte die Größe des, aus der Kanüle austretenden Tropfens schlecht kontrolliert und eingestellt werden.
- 3) Ablage gestreckter Einzelfasern: Die Bewegungsgeschwindigkeit der Gegenelektrode war zu gering, wodurch keine gestreckten Einzelfasern auf den Oberflächen abgeschieden werden konnten.
- 4) Herstellung größerer Proben: Bedingt durch den geringen Arbeitsabstand des Kamerasystems unter der Verwendung eines Mikroskopobjektives konnten Proben weniger Quadratzentimeter ($\sim 5 \text{ cm}^2$) hergestellt werden.

Für die Lösung all dieser technischen Probleme wurde in enger Zusammenarbeit mit der Elektronik- und Mechanikwerkstatt der Universität Marburg eine neue Präzisionselektrospinnanlage entworfen.

Die neue Konstruktion beruht darauf, alle technischen Komponenten wie z.B. Kanülenhalterung, Tischsystem, Ansteuerungseinheit, Vorschubsystem und die Hochspannungsgeneratoren in einem stabilen Rahmen so unterzubringen, dass eine unkomplizierte Bedienung aller Geräte und ein einfacher Probeneinbau gewährleistet wird. Des Weiteren soll ein modifiziertes Kamerasystem mit größerem Arbeitsabstand außerhalb der Konstruktion fest installiert sein, wodurch mehr Platz für eine größere Probenpräparation geschaffen werden kann. Im Bezug auf verschiedene Anwendungsgebiete steht die Ablage von gestreckten, linearen oder durch *buckling* gewellte bzw. geschlaufte Fasern im Fokus. Im Folgenden werden spezielle Bauteile und technische Raffinessen näher beschrieben, die letztendlich zu einem Ganzen zusammengefügt werden. Begonnen wird mit dem Rahmensystem, welches aus Aluminiumstrangprofilen nach dem Baukastenprinzip gefertigt wurde. Ein stabiler Rahmen wurde ausgewählt, um mögliche Eigenvibrationen, die zu einer Störung des Spinnprozesses führen können, zu minimieren. Zusätzlich wurde die Präzisionsanlage auf einem schweren Tisch für optische Aufbauten positioniert. Innerhalb des Kastens befindet sich eine neue Kanülenhalterung, die einen unkomplizierten Einbau der Kanüle einerseits und eine einfache Positionierung durch manuelle Einstellung in drei Raumrichtungen andererseits ermöglicht. Die Kanülenhalterung ist in der folgenden Abbildung 4.2 dargestellt.

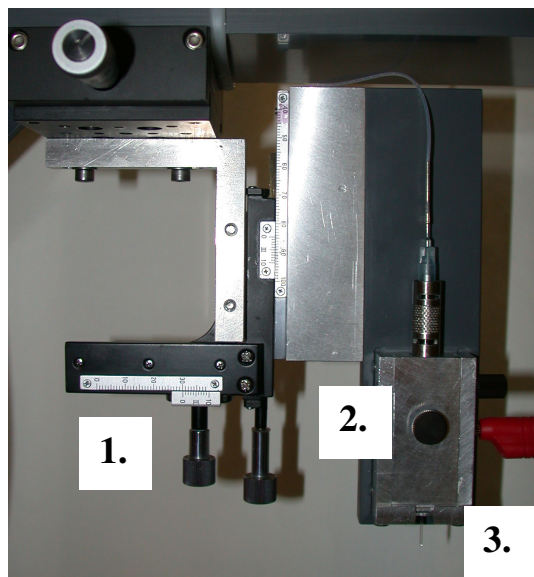
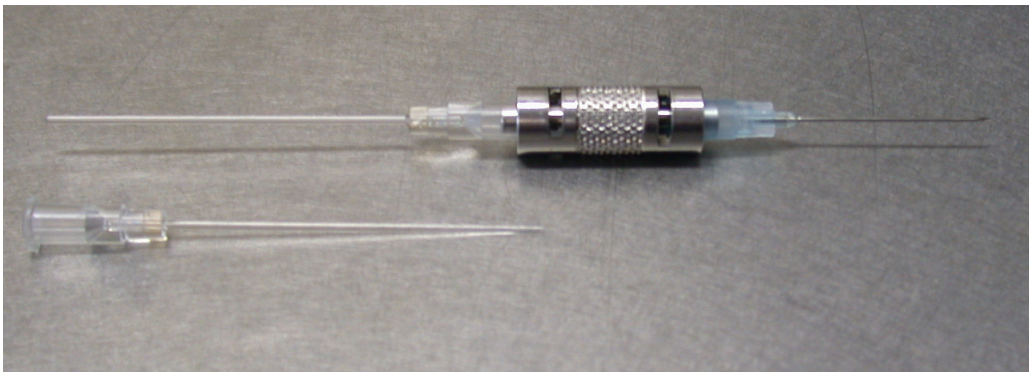


Abbildung 4.2: Kanülenhalterung für unkomplizierten Einbau und Positionierung der Kanüle.
1. Manuelle Positioniereinheit, 2. Kanülenhalterung und Kontaktierungsblock, 3. Glaskanülen.

Bei den verwendeten Kanülen handelte es sich um Präzisionskanülen aus Glas (Hilgenberg GmbH) mit einem Innendurchmesser von $50 \pm 2 \text{ } \mu\text{m}$, einem Außendurchmesser von $1 \pm 0.05 \text{ mm}$ und einer Länge von $50 \pm 2 \text{ mm}$. Aufgrund ihrer Form zeichnen sich die Glaskanülen durch eine hohe Stabilität aus und sind dadurch einfach zu handhaben und können nach Benutzung gereinigt und wiederverwendet werden. Zusätzlich wurde durch Verwendung dieser Kanülen eine wesentlich höhere Reproduzierbarkeit erwartet. Die Glaskanülen sind in der Abbildung 4.3 fotografisch wiedergegeben.



**Abbildung 4.3: Verwendete Glaskanülen mit präzisen Abmessungen
mit Anschluss an den Lösungsvorschub via Stahladapter.**

In der Abbildung 4.3 ist ebenfalls der Anschluss der Glaskanülen an den Polymerlösungsvorschub durch einen speziellen Stahladapter (mit „Luer-Lock“ Anschluss) gezeigt. Dieser Adapter erfüllt zwei Funktionen: 1. stellt dieser Adapter eine stabile und druckfeste Verbindung zwischen Lösungsvorschub und Kanüle durch Hereinschrauben der Kanüle in den Adapter her. 2. erfolgt die Kontaktierung der Polymerlösung mit der Hochspannung durch den Adapter, da dieser in direkten Kontakt mit der Hochspannungsquelle (Knürr Heinzinger, PCN-20000-3 ump) und der Polymerlösung steht. An der Gegenelektrode kann ein konstantes negatives Potential durch einen zusätzlichen Hochspannungsgenerator (Knürr Heinzinger, LNC 20000-3 neg) angelegt werden. Mit dem Hintergrund einer höheren Reproduzierbarkeit wurden weitere Veränderungen im Vergleich zu dem ersten experimentellen Aufbau durchgeführt. Zum Einsatz kam bei der neuen Konstruktion eine Präzisionspumpe (Harvard Apparatus, Standard Pump 22 Infusion) mit entsprechenden Präzisionsspritzen (Hamilton, 1 mL), wodurch die Flussraten kontrolliert werden konnten. Die Größe und Form des, an der Kanülenspitze austretenden, Tropfens kann somit kontrolliert und besonderen Anforderungen angepasst werden. Um einen Spinnprozess kontinuierlich und kontrolliert auf kleine Distanzen zu betreiben, müssen Tropfenform und Jet beobachtet werden, um auf Änderungen entsprechend reagieren zu können. Wie zuvor angesprochen, ist ein

Kamerasystem mit großen Arbeitsabständen (von einigen cm) aufgebaut und installiert worden, um mögliche Schäden durch elektrische Überschlge zu vermeiden. Dabei mussten Kompromisse zwischen Arbeitsabstand und Vergrößerung eingegangen werden. Der Kompromiss wurde in diesem Fall mit einem selbstgebauten Objektiv in Verbindung mit einer Kamera (Nikon Coolpix 995) und einer zusätzliche optischen Linse (Brennweite 100 mm) erreicht (Abbildung 4.4 a)).

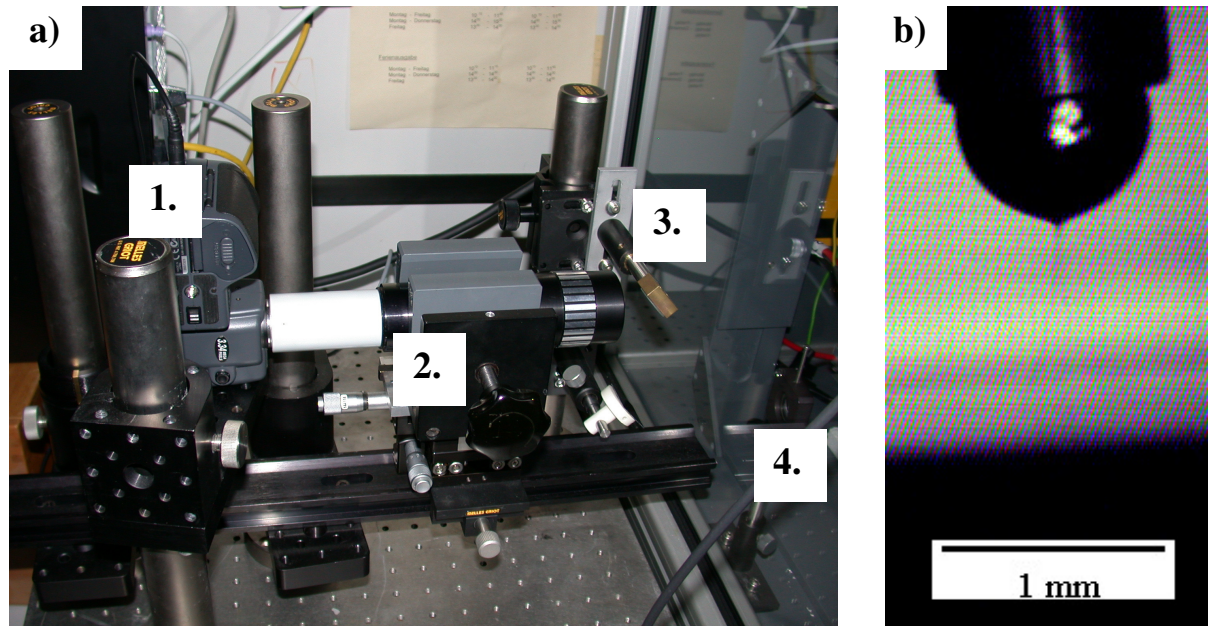


Abbildung 4.4: a) Verwendetes Kamerasystem zur Jetbeobachtung.

1. Kamera, 2. Vergrößerungsobjektiv, 3. Spiegel, 4. optische Linse.

b) Austretender Jet bei einem Elektrodenabstand von 1.5 mm.

Der Abbildung 4.4 a) kann entnommen werden, dass das Kameraobjektiv außerhalb der Spinnkammer fest installiert und damit vor elektrischen Überschlgen geschützt war. Aus Justierungsgründen erfolgt die Jetbeobachtung über zwei Spiegel. Die Ausbildung eines geladenen Jets konnte, wie in Abbildung 4.4 b) dargestellt, beobachtet werden.

Für eine präzise Ablage von Fasern bzw. Mustern musste die Gegenelektrode exakte vorprogrammierte Bewegungen ausführen können. Dabei musste wiederum ein Kompromiss zwischen Bewegungsgeschwindigkeit und Wiederholungsgenauigkeit der Bewegung eingegangen werden. Für die Bewegung der Gegenelektrode wurde das bestehende Tischsystem (mit drei, durch Schrittmotoren angetriebene, Achsen) modifiziert. Die x-Achse wurde gegen eine Achse ausgetauscht, die Geschwindigkeiten der Gegenelektrode von bis zu 8.5 cm/s (in x-Richtung) ausführen kann. Diese Achse (ISELautomation, LEZ1, L298 mm) wird durch einen Zahnriemenantrieb über einen im Vergleich zum Vorgänger stärkeren Schrittmotor

(Nanotec, ST4018L1804-A) angetrieben. Durch den Riemenantrieb ist eine hohe Genauigkeit der Bewegung in diese Richtung nur bedingt gegeben. Die y- und z-Achse (Rose Krieger, RK L 50/120) wurden über einen Gewindeantrieb durch Schrittmotoren (Japan Servo Co LTD, KH 42 KM2-581) angetrieben. Diese Achsen bewegten die Gegenelektrode mit maximal 0.3 cm / s. Diese Bewegung ist im Vergleich zu zahnrinnenbetriebenen Achsen allerdings auch nach vielen Wiederholungen genauer. Die Gegenelektrode und das Dreiaachsen-Tischsystem sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

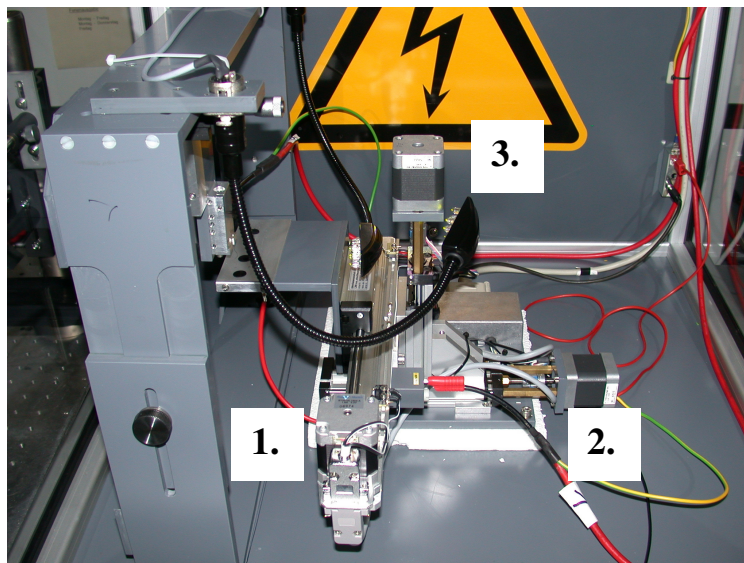


Abbildung 4.5: Bewegungliche Gegenelektrode durch ein Dreiaachsen-Tischsystem.

**Kompromiss zwischen schneller Bewegung (1. x-Achse) und
genauer Bewegung (2. y- und 3. z-Achse).**

Wie zuvor beschrieben wurde steht die Ablage gestreckter, gewellter und geschlaufener Fasern im Fokus der Entwicklung dieser Präzisionselektrospinnanlage. Die Frage, die sich in diesem Zusammenhang stellt, ist, welche vorprogrammierten Bewegungen ausgeführt werden müssen, um die angestrebten Ablagemuster herzustellen. In der folgenden Abbildung 4.6 ist ein mögliches Bewegungs- bzw. Ablageprofil mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in bestimmten Regionen dargestellt.

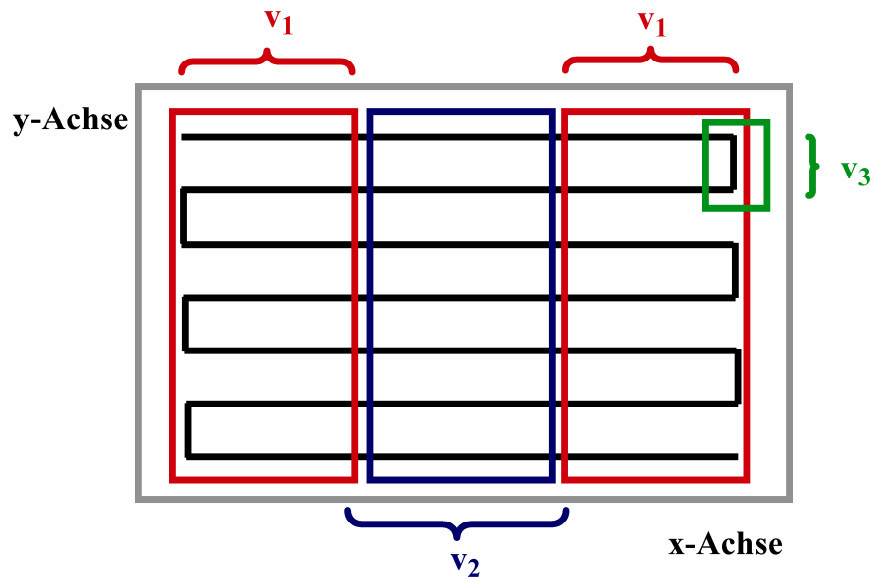


Abbildung 4.6: Bewegungs- und Ablageprofil mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in bestimmten Regionen v_1 , v_2 und v_3 .

Das in Abbildung 4.6 gezeigte Bewegungsprofil ermöglicht eine Variation der Geschwindigkeiten in verschiedenen Regionen, insbesondere an den Umlenkpunkten bzw. nach Ende der Bewegung in x-Richtung, anschließender Bewegung in y-Richtung und wiederum Bewegung in x-Richtung. Für eine Ablage gestreckter Fasern ist der Geschwindigkeitsbereich v_2 von besonderem Interesse. Die Strecken, die in jedem Geschwindigkeitsbereich zurückgelegt werden konnten, lagen (abhängig von der Anzahl der ausgeführten Schritte des Motors) in Bereichen $< 1 \mu\text{m}$ bis hin zu einigen Zentimetern. Die Ansteuerung dieses modifizierten Tischsystem erfolgt ebenfalls durch das Computerprogramm LabView (Version 8.0 National Instruments). Ausgehend von dem Ansteuerungsprogramm, welches zuvor bei dem ersten experimentellen Aufbau verwendet wurde, konnte eine Anpassung an das modifizierte Tischsystem erfolgen, woraufhin ein neues Programm für das in Abbildung 4.6 dargestellte Bewegungsprofil geschrieben wurde. Das Programm soll zum Einen einfach und verständlich aufgebaut und zu bedienen sein und zum Anderen eine große Anzahl möglicher Modifizierungen bieten. Durch eine Ansteuerung von Schrittmotoren lässt sich z.B. die Länge des Weges, die letztendlich die Achse ausführt, durch die Anzahl der Schritte des Motors regeln. Alle in Abbildung 4.6 gezeigten Regionen können durch Wahl der Schrittzahlen Bewegungen (fast) beliebiger Länge ausführen. (Das Limit ist dabei natürlich durch den Fahrweg der Achse vorgegeben.) Die Geschwindigkeiten der Achsenbewegungen können dadurch geregelt werden, indem vor Ansteuerung eines jeden Schrittes des Motors, das Programm eine einstellbare Anzahl einer „sinnlosen“ Rechnung (z.B. $1/2 \cdot 1/3 \cdot 1/4 \cdot 1/5$) ausführt. Das Programm

gibt somit durch die Rechenzeit, die es für diese Rechnung benötigt, die Ansteuerung der einzelnen Schritte eines Motors vor.

Die in diesem Teil gezeigten Veränderungen und Modifikationen einzelner Bauteile im Vergleich zu dem ersten experimentellen Aufbau wurden im Folgenden zu einem komplexen Gesamtaufbau zusammengefügt. In der Abbildung 4.7 sind alle Komponenten vereint. Der Rahmen aus Aluminiumprofilen bietet das stabile Gerüst für alle Komponenten. In der verglasten Spinnkammer befindet sich die Kanülenhalterung, das Tischsystem mit der Gegenelektrode, LED-Beleuchtungselemente, eine optische Linse (für die Beobachtung des Jets) und die entsprechenden Hochspannungsanschlüsse. Die Spinnkammer ist durch eine große Tür (für Probeneinbau etc.) sehr gut zugänglich. Die Hochspannungsgeneratoren wurden über der Spinnkammer positioniert und können von außen bedient werden. Des Weiteren befanden sich die Steuerungseinheit für die Achsenbewegung des Tischsystems sowie die Präzisionspumpe für den Lösungsvorschub in diesem Bereich. Die Präzisionspumpe ist durch eine seitlich angebrachte Tür zugänglich. Außerhalb des Konstrukts befand sich das Kamerasystem, fixiert durch Bauteile für optische Aufbauten sowie ein PC für die computergesteuerte Bedienung des Tischsystems und Beobachtung des Jets bzw. des Spinnprozesses.



Abbildung 4.7: Gesamtaufbau der Präzisionselektrospinnanlage.

Unter Verwendung dieser Präzisionselektrospinnanlage wurden verschiedene Polymersysteme versponnen und die resultierenden Ablagestrukturen untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im Folgenden beschrieben.

3.2 Faserablage durch Präzisionselektrospinnen

Für viele Anwendungen stellt die kontrollierte Ablage gestreckter, gewellter und/oder geschlaufener Einzelfasern das entscheidende Ziel dar. Für Untersuchungen, ob eine Einzelfaserablage in diesen angestrebten Formen möglich ist, wird zunächst Polyethylenoxid (PEO) verwendet. Von PEO ist bekannt, dass Fasern in verschiedenen Durchmesserbereichen erhalten werden, wenn Lösungen in Wasser mit entsprechenden Konzentrationen durch konventionelles Elektrospinnen verarbeitet werden. Die Verwendung von wasserbasierten Polymersystemen bietet den Vorteil, dass gesundheitliche Risiken durch das Lösungsmittel ausgeschlossen werden können.

Im Folgenden werden PEO-Fasern hinsichtlich Einflussfaktoren (der Spinnparameter) auf die entstehenden Ablagestrukturen untersucht. Entscheidende Spinnparameter sind einerseits Eigenschaften der Spinnlösung wie z.B. verwendetes Polymer, Konzentration, Molekulargewicht, Viskosität, und Leitfähigkeit, andererseits können Prozessparameter, wie Elektrodenabstand, angelegte Spannung und Bewegungsgeschwindigkeit des Substrates von entscheidender Bedeutung sein. Als Substrat werden Silizium-Wafer verwendet. Für die anstehenden Untersuchungen wurde die Konzentration der Lösung von PEO in Wasser auf 4 wt% und die angelegte Spannung auf ~ 1 –0.5 kV festgelegt. Das an der Gegenelektrode angelegte Negativpotential von -0.5 kV wurde während der Versuche nicht variiert. Die, an der Kanüle angelegte, Spannung musste für die Generierung eines Jets einen kritischen Wert von ca. 2 kV (Initialisierungsspannung) überschreiten und wurde anschließend auf ca. 1 kV heruntergeregelt, um einen kontinuierlichen, dünnen Jet zu formen. (Daher rührt die Angabe von ~ 1 kV der angelegten Spannung her.) Abbildung 4.8 zeigt eine Sequenz fotografischer Aufnahmen, die die Jetentstehung wiedergibt.

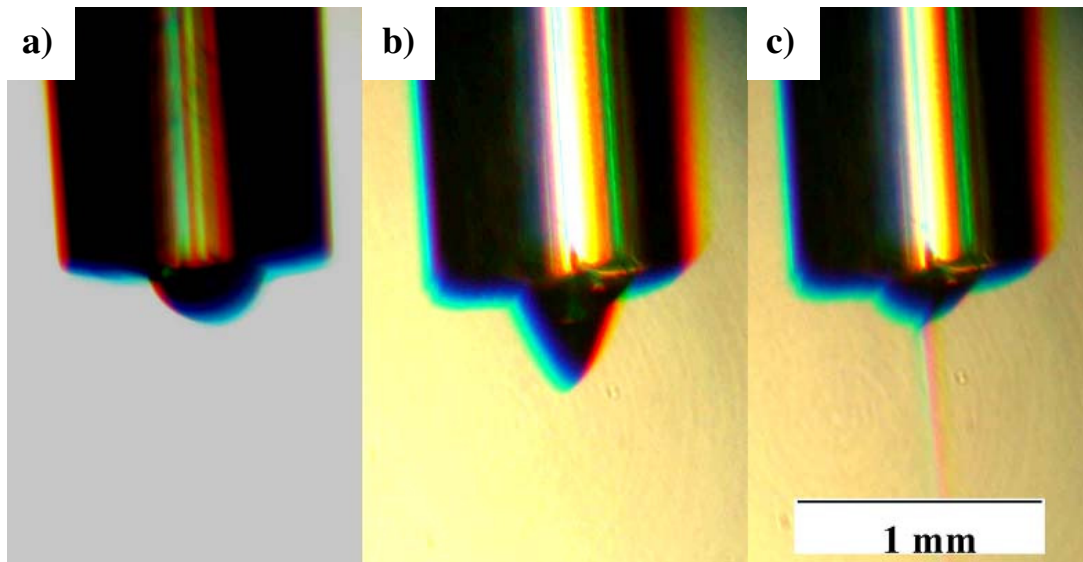


Abbildung 4.8: a) Aus der Kanüle austretender Tropfen, der sich bei Anlegen einer Spannung b) verformt bis c) ein geladener Jet kontinuierlich austritt (Elektrodenabstand 3 mm).

Für die folgenden Untersuchungen traf der auf diese Weise entstandene Jet auf das Substrat auf. Bei einem Elektrodenabstand von 1 mm wurde das Siliziumsubstrat mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (v_{Sub}) bewegt. Die Geschwindigkeiten lagen zwischen 5 und 0.47 cm / s.

Abbildung 4.9 gibt die Resultate dieser Versuche wieder. Es ist erkennbar, dass die Ablage von nahezu linearen, gestreckten Fasern, Fasern mit Undulationen bis hin zu Fasern mit typischen *buckling*-Strukturen kontrolliert möglich ist.

IV Präzisionselektrospinnen: Gezielte Ablage von Nanofasern und Nanofaservliesen

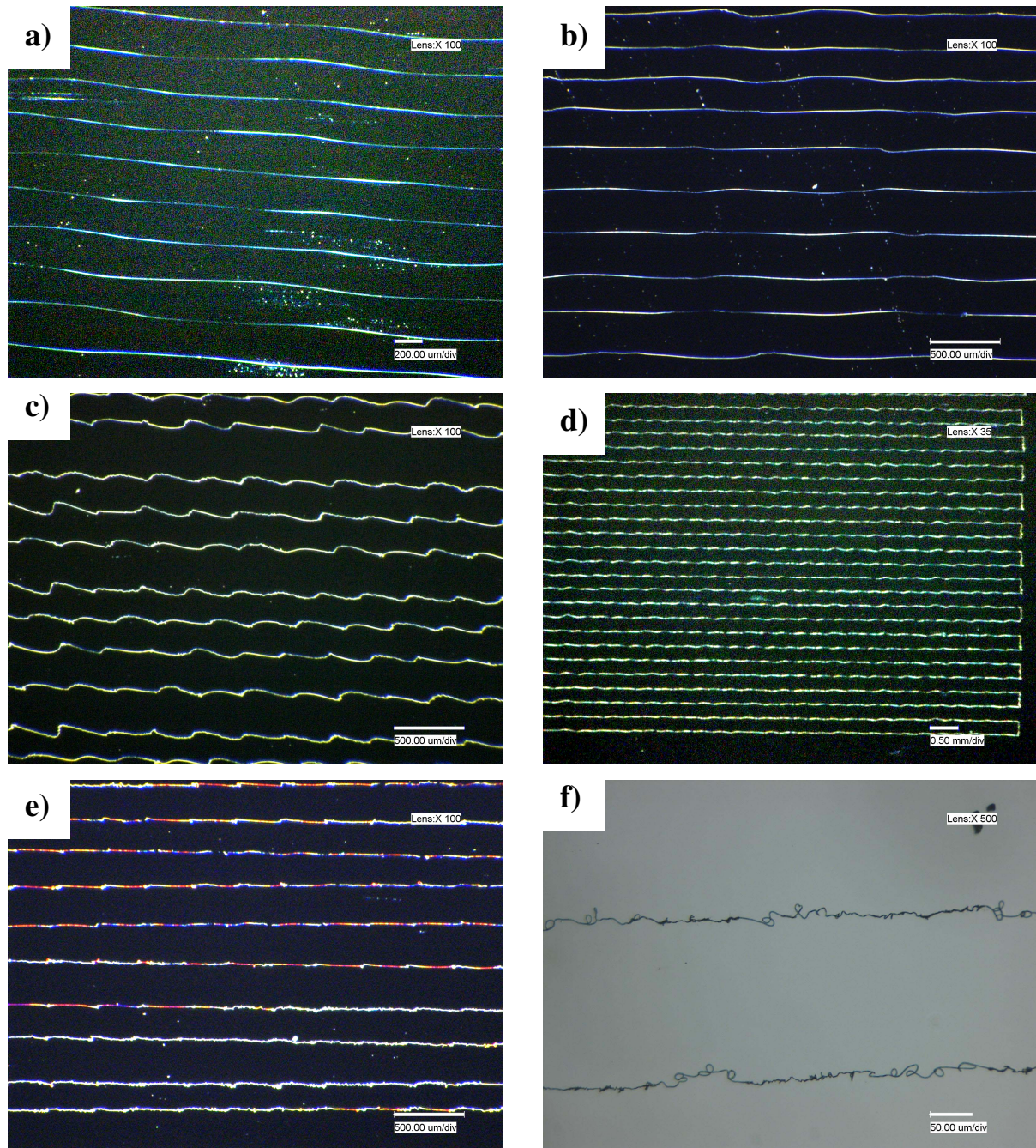


Abbildung 4.9: Ablagemuster von parallelen PEO-Fasern in

a) und b) nahezu linearer, gestreckter Form für Bewegungsgeschwindigkeiten der Gegenelektrode (5 und 3 cm / s), c) und d) gewellter Form (Fasern mit Undulationen) für kleinere Bewegungsgeschwindigkeiten der Gegenelektrode (1.9 und 1.4 cm / s) und e) und f) geschlaufte Formen durch buckling bei Bewegungsgeschwindigkeiten von 0.75 und 0.47 cm / s.

Die leichten Undulationen, der in Abbildung 4.9 a) und b) gezeigten Fasern, sind möglicherweise das Ergebnis von Vibrationen, verursacht durch die schrittmotorbetriebenen Achsen. Um die Form der Ablagestrukturen zu verändern wurde die Geschwindigkeit der Gegenelektrode (v_{Sub}) reduziert. Bei kleineren v_{Sub} von 1.9 and 1.4 cm / s (Abbildung 4.9 c) und d))

weisen die abgelegten Fasern zunehmend Undulationen bzw. Wellen auf, welches das Resultat von einsetzendem *buckling* ist. Um die gesamte Länge des Jets abzulegen, muss dieser unter den herrschenden Bedingungen eine Bewegung ausführen. Wurde die Geschwindigkeit weiter reduziert, konnte die Ablage des Jets nur noch durch die Ausbildung von Schlaufen erfolgen (Abbildung 4.9 e) und f)). Um den Zusammenhang zwischen Ablagemuster und v_{Sub} zu verdeutlichen, wurden den Undulationen bzw. Schlaufen Wellenlängen zugeordnet und gegen v_{Sub} aufgetragen. Das Ergebnis ist in der Abbildung 4.10 dargestellt.

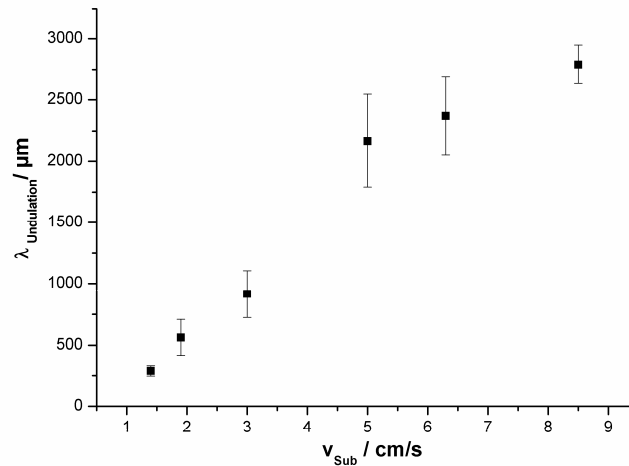
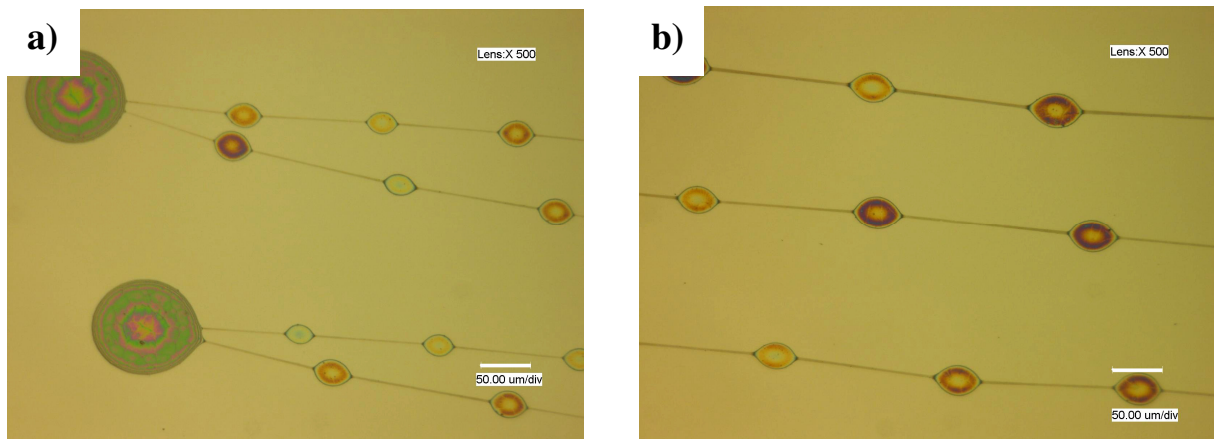


Abbildung 4.10: Wellenlänge der Undulationen ($\lambda_{Undulation}$) der abgelegten Fasern als Funktion von v_{Sub} .

Dieser Abbildung 4.10 kann entnommen werden, dass mit steigenden v_{Sub} die Wellenlängen der Undulationen ebenfalls zunehmen. Dies steht im Kontext mit den zuvor beschriebenen Beobachtungen. Die Faserdurchmesser aller Ablagestrukturen lagen in Bereichen von ca. $1 \mu\text{m}$. Es treten allerdings entlang einer abgelegten Faser Unterschiede im Durchmesser auf, die von ca. 0.8 bis ca. $1.5 \mu\text{m}$ reichen. Die Durchmesser der Fasern wurden in diesem Fall durch Auswertung digitalmikroskopischer Aufnahmen bestimmt.

Der Schlüssel für die kontrollierte Herstellung dieser Strukturen war (wie zuvor in Abschnitt IV 1.2 angedeutet), das Verhältnis zwischen der Ablagegeschwindigkeit bzw. die Jetgeschwindigkeit v_{Jet} und der Bewegungsgeschwindigkeit der Gegenelektroden bzw. des Substrates v_{Sub} . Bei Verhältnissen von $v_{Jet} / v_{Sub} \sim 1$ wurden gestreckte Fasern auf dem Substrat abgelegt. Bei Verhältnissen von $v_{Jet} / v_{Sub} > 1$ traten Undulationen bis hin zu typischen *buckling*-Strukturen auf. v_{Sub} konnte durch die Computeransteuerung vorgegeben und eingestellt werden. Die Variierung von v_{Jet} erfolgte über die angelegte Spannung an der

Kanüle. Bei Anlegen der Initialisierungsspannung (oder noch höherer Spannungen, für dieses Polymersystem > 2 kV) wurden Jets mit Durchmesser von mehreren $10\text{ }\mu\text{m}$ generiert. Rückschlüsse auf Jetgeschwindigkeiten konnten in diesem Fall nicht getroffen werden. Bei der Bewegung des Substrates wurden keine Fasern, sondern Filme mit Durchmessern von mehreren $10\text{ }\mu\text{m}$ erhalten. Bei geringeren Spannungen wurde der Jet dünner und v_{Jet} stieg an, wodurch die Tendenz zur Bildung von Fasern größer wurde. Der Übergang von der Film- zur Faserbildung verlief nicht „schlagartig bei Überschreiten eines bestimmten Grenzwertes, sondern erfolgte über die Bildung weiterer Ablagestrukturen fließend. Dabei überwog je nach Parameterwahl die eine oder die andere Struktur. In der folgenden Abbildung 4.11 sind diese Ablagemuster zwischen Faser- und Film- bzw. Tropfenbildung dargestellt.

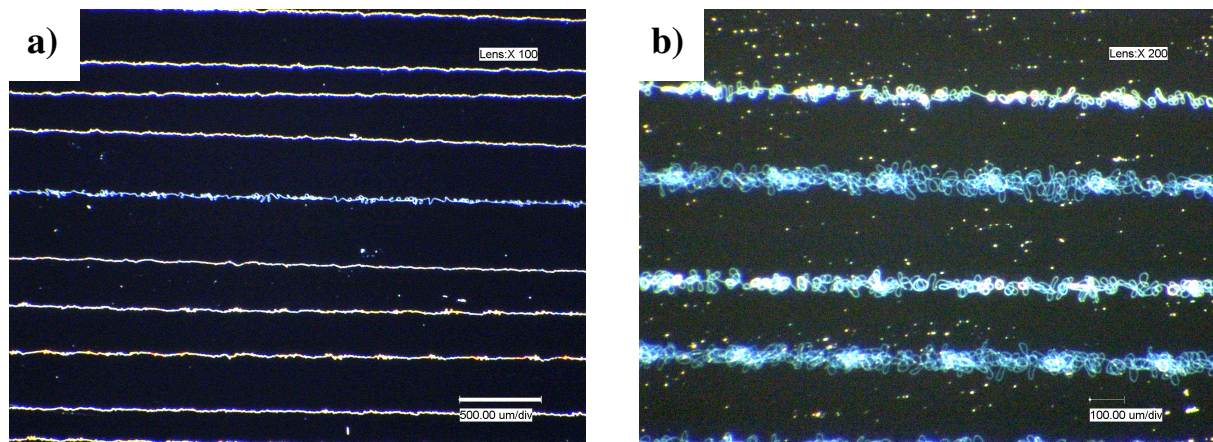


**Abbildung 4.11: Ablage von perlenschnurartigen PEO-Fasern mit Tropfen,
a) im Bereich des Richtungswechsels und b) parallel in abgelegten Strukturen.
(Spinnparameter: 1 mm, $\sim 1.5 \pm 0.5$ kV).**

Aus diesen Ergebnissen wird erkennbar, dass die angelegte Spannung direkten Einfluss auf v_{Jet} besitzt und demnach eine entscheidende Rolle bei der gezielten und kontrollierten Ablage von Fasern über die Methode des Präzisionselektrospinnens spielt. Dies stellt eine Besonderheit im Vergleich zum konventionellen Elektrospinnen dar, lässt aber auch erkennen, dass allein durch Variation der Prozessparameter, wie der Spannung, verschiedene Ablagemuster innerhalb eines Polymersystems zugänglich sind.

Der Spinnprozess bzw. v_{Jet} konnte durch Variation einer weiteren Größe beeinflusst und gesteuert werden. Unter Hinzuziehen der in Abschnitt IV 1.3 beschriebenen theoretischen Überlegungen und experimentellen Befunde, wird angenommen, dass v_{Jet} durch Variation des Elektrodenabstandes beeinflusst werden kann. Bei steigenden Elektrodenabständen kann demnach mit höheren v_{Jet} gerechnet werden. Die folgende Abbildung 4.12 zeigt die Ablage-

muster von Fasern bei Elektrodenabständen von 1 und 2 mm (bei sonst konstanten Spinnparametern von $v_{Sub} = 0.47 \text{ cm/s}$ und einer Spannung von $\sim 1\text{--}0.5 \text{ kV}$).



**Abbildung 4.12: Ablage von PEO-Fasern bei Variation des Elektrodenabstandes:
1 mm und b) 2 mm.**

Aus den digitalmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung 4.12 kann entnommen werden, dass bei einem Elektrodenabstand von 2 mm (im Vergleich zu einem von 1 mm) die Ablagestrukturen breiter bzw. sehr viel stärker ineinander verschlauft sind. Dementsprechend war der Einfluss durch *buckling* auf die Ablagemuster deutlich erhöht, wodurch wiederum auf höher v_{Jet} und dadurch auf Verhältnisse von $v_{Jet} / v_{Sub} \gg 1$ geschlossen werden konnte. Die resultierten Ablagestrukturen lassen einen Weg aus ungeordneten Fasern, ähnlich eines Vlieses, erkennen. Bei Wahl entsprechender Parameter können diese Wege verschiedene Breiten mit unterschiedlichen Schichtdicken aufweisen.

Im weiteren Verlauf wird allerdings nicht konkreter auf die Ablage dieser Wege ungeordneter Fasern eingegangen, vielmehr werden das Auftreten von *buckling* und die daraus resultierenden Ablagemuster anhand weiterer Beispiele näher untersucht.

3.3 Ablagestrukturen durch *buckling*

Besondere Aufmerksamkeit galt in diesem Kapitel der Arbeit dem Auftreten von *buckling* und die dadurch resultierenden Ablagemuster. Dazu wurden zwei weitere Polymersysteme untersucht. Bei den Polymersystemen handelte es sich um Polyamid 6 (PA 6) in Ameisensäure und Polyvinylalkohol (PVA) in Wasser mit einem Zusatz. Anhand des PA 6-Systems wurden beginnend mögliche Ablagestrukturen durch *buckling* beschrieben. Wie in Abschnitt IV 1.3 gezeigt wurde, können durch *buckling* viskoser Flüssigkeitsjets auf sich bewegende Substrate vielseitige, komplexe Muster erzeugt werden. Die Frage, die es zu beantworten galt, war, ob solche Strukturen auch durch elektrisch geladene Jets (durch Präzisionselektrospinnen) zugänglich sein könnten. Für das Auftreten von *buckling* in diesem Fall war einerseits die mechanische „Fähigkeit“ des Jets, *buckling* auszuführen (gegeben durch REYNOLDS-Zahlen, vergleiche Abschnitt IV 1.3) und andererseits die Leitfähigkeit der Lösung bzw. des Jets sowie die Leitfähigkeit des Substrates von besonderer Bedeutung. Die Leitfähigkeit der verwendeten Lösung von PA 6 in Ameisensäure (20 wt%) wurde mit 4.15 mS / cm bestimmt. Bei einem Elektrodenabstand von 1 mm wurde diese Lösung nach Überschreiten der Initialisierungsspannung (von ca. 2.5 kV) bei $\sim 1/-0.5$ kV versponnen. v_{Sub} der Siliziumsubstrate lag bei 1.9 cm / s. Die Abbildung 4.13 zeigt eine Vielfalt entstandener Ablagestrukturen durch *buckling*.

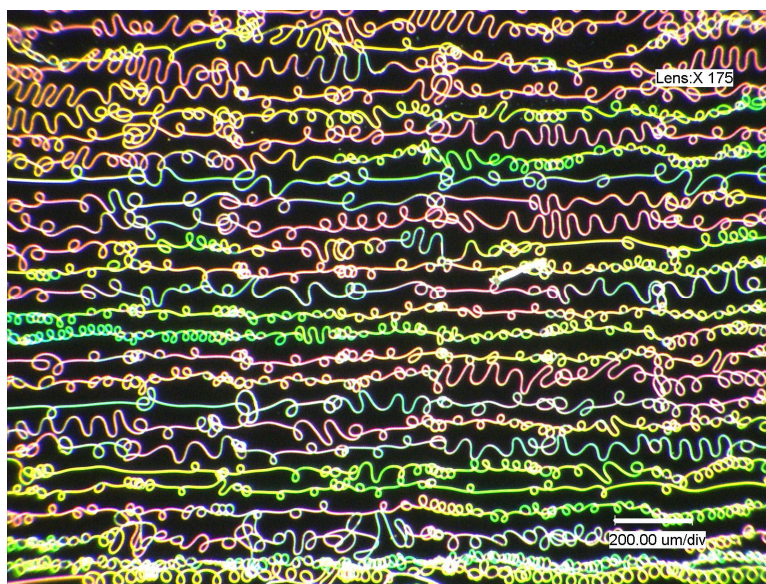


Abbildung 4.13: PA 6-Ablagestrukturen durch *buckling*.

(Spinnparameter: 1 mm, $\sim 1/-0.5$ kV, 1.9 cm / s).

Die in Abbildung 4.13 dargestellten PA 6-Fasern zeigten viele der in Abschnitt IV 1.3 durch *buckling* zugänglichen Ablagemuster. Faserstrukturen von wellenförmigen, über geschlaufte Figuren in „8“- oder „e“-Form konnten abgeschieden werden. Unter den eingestellten Spinnbedingungen traten all diese Strukturen und Figuren nebeneinander auf und gehen abwechselnd ineinander über.

Die Abbildung 4.13 zeigt eine digitalmikroskopische Aufnahme unter Auflichtbedingungen. Es handelte sich um weißes Licht einer Halogenlampe (siehe Abschnitt IV 2.2). Die Strahlverteilung konnte aus den Herstellerangaben nicht ermittelt werden. Die, in Abbildung 4.13 dargestellten PA 6-Fasern zeigten prachtvolle Farben, basierend auf Dünnschichtinterferenzen. Auf die Entstehung dieser Farbeffekte wird im späteren Verlauf dieses Kapitels eingegangen. Vorab galt es zu überprüfen, ob die durch *buckling* zugänglichen Strukturen durch sensible Parametereinstellungen kontrolliert und gezielt abgelegt werden können. Um dies zu ergründen, konnten prinzipiell zwei Ansätze verfolgt werden. Wie zuvor beschrieben, stellt das Verhältnis zwischen v_{Jet} und v_{Sub} die entscheidende Größe für die gezielte Ablage spezieller Strukturen dar. Auf dieses Verhältnis konnte durch Variation einer der beiden Parameter Einfluss genommen werden. v_{Sub} konnte computergesteuert eingestellt und während des Spinnprozesses verändert werden. v_{Jet} konnte entweder durch Variation des Elektrodenabstandes oder der Spannung beeinflusst werden. Auf Letzteres wurde im folgenden Experiment zurückgegriffen. Bei einem festgelegten Elektrodenabstand von 3 mm und v_{Sub} von 5 cm / s wurde während des Spinnprozesses die Spannung von ca. 2 bis auf ca. 1 kV gesenkt, um somit v_{Jet} zu erhöhen bzw. den Jetdurchmesser zu verringern. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung 4.14 dargestellt. Auf der digitalmikroskopischen Aufnahme ist zu sehen, dass die Ablagestrukturen von gestreckten und geschlaufenen Fasern in „8“- und „e“-Form kontrolliert eingestellt werden konnten. Es ist erkennbar, dass durch Verringerung der Spannung (bzw. Erhöhung von v_{Jet}) innerhalb einer Ablagebahn mehr Schleifen pro Weglänge abgelegt wurden. Dies deckt sich mit den Erwartungen möglicher Ablagestrukturen durch *buckling*.

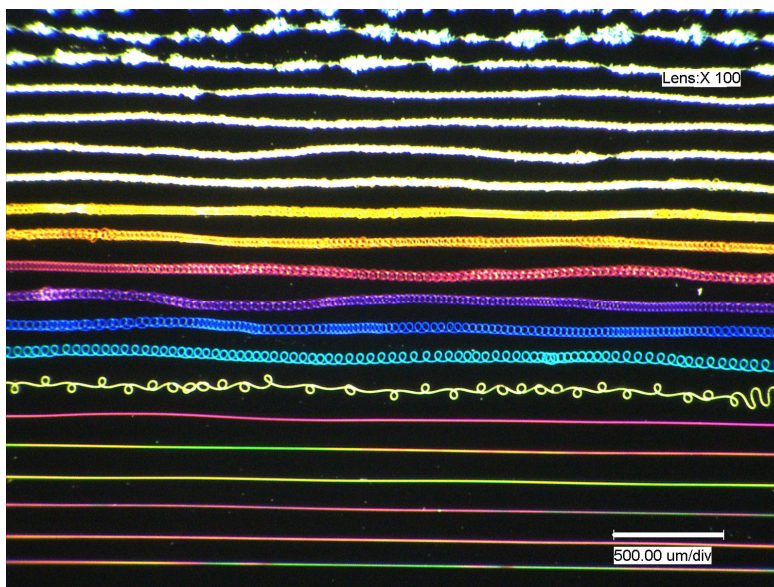


Abbildung 4.14: Kontrollierte Ablage von PA 6-Fasern bei Variation der Spannung vertikal von ca. 2 / -0.5 (unterer Bildrand) bis ca. 1 / -0.5 kV (oberer Bildrand).

Diesen, durch *buckling* entstandenen unterschiedlichen Ablagestrukturen konnten (ähnlich wie in Abschnitt IV 3.2) Wellenlängen zugeordnet werden. In Fall der „8“-Form variierten die Wellenlängen zwischen ca. 200 und 65 µm. Bei Betrachtung der „e“-Formen verringert sich die Wellenlänge (entlang der vertikalen Richtung von unten nach oben auf der Probe) von ca. 40 auf unter 10 µm.

Aus der digitalmikroskopischen Aufnahme konnten ebenfalls wie zuvor gezeigt Farbeffekte dieser kontrolliert abgelegten Fasern beobachtet werden. Die Erzeugung dieser Farbeffekte war ursprünglich nicht im Fokus der Forschung innerhalb dieses Projektes. Das Auftreten von Interferenzfarben bei elektrogesponnenen Nano/Mikrofasern ist zwar literaturbekannt, wird allerdings dort kontrovers diskutiert (vergleiche Abschnitt IV 1.4).

Aus diesem Grund wurden die, an der Farbestehung beteiligten, Mechanismen nur sehr oberflächlich untersucht. Wie in Abschnitt IV 1.4 vorgestellt, beruht die Entstehung von Farbeffekten bei Nano-/Mikrofasern auf Dünnschichtinterferenzen. Im Folgenden werden zwei mögliche Ansätze zur Erklärung dieser Effekte erläutert. Auffällig in Abbildung 4.14 ist, dass abhängig von der Ablagestruktur bzw. der Wellenlänge der Schleifen verschiedene Farben unter den hier verwendeten Beleuchtungsbedingungen (von blau über violett und rot nach gelb) generiert werden konnten. Bei Betrachtung dieser Probe(n) ohne optische Hilfen waren diese Interferenzfarben ebenfalls erkennbar. Wie zuvor beschrieben wurde, können Farbeffekte bei einzeln angelegten Fasern mit Durchmessern von einigen Mikrometer

auftreten, wobei minimale Durchmesserunterschiede entlang einer Faser bereits die Farbgebung entscheidend beeinflussen können (siehe Abschnitt IV 1.4).

Eine Möglichkeit für die Entstehung verschiedener Farben, abhängig von der Wellenlänge der Schleifen von PA 6-Fasern, könnte minimaler Durchmesserunterschiede zwischen den verschiedenen Ablagemustern zugeordnet werden. Um dieser Frage nachzugehen wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Abbildung 4.15 zeigt REM-Aufnahmen von PA 6-Fasern verschiedener Strukturen, abgelegt auf einem Siliziumsubstrat.

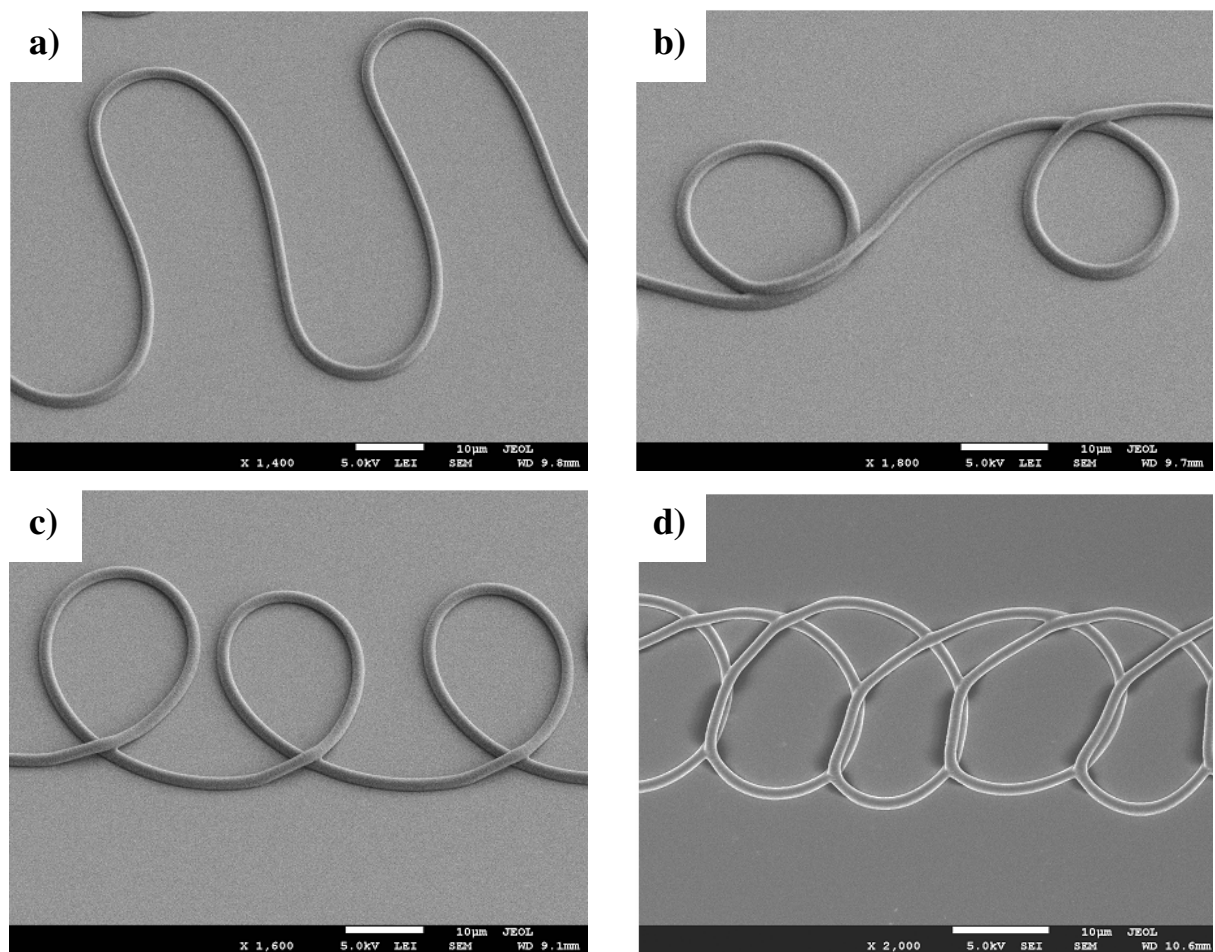


Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von PA 6-Strukturen durch Buckling.

**a) wellenförmige Faser, b) „8“-Figuren, c) und d) „e“-Figuren unterschiedlicher Wellenlängen
(Spinnparameter: 1 mm, ~1/-0.5 kV, 1.9 cm / s).**

Anhand der in Abbildung 4.15 gezeigten REM-Aufnahmen wurden die Faserdurchmesser der unterschiedlichen Ablagemuster untersucht und es wurde festgestellt, dass die Durchmesser von Abbildung 4.15 a) bis d) im Allgemeinen leicht abnehmen. Die Durchmesser wurden im Fall a) mit 1.5-1.6 µm, im Fall b) mit 1.3-1.5 µm, im Fall c) mit 1.4-1.6 µm und im Fall d) mit

1.0-1.3 μm bestimmt. Ob diese Änderungen der Durchmesser allein für das Auftreten der Interferenzfarben verantwortlich gemacht werden können, ist nur durch genauere Untersuchungen dieses Phänomens zu beantworten.

Für die Entstehung der Interferenzfarben unterschiedlicher Ablagemuster ist prinzipiell auch ein weiterer Ansatz denkbar. Ausgehend von der Überlegung, dass die Änderung der Faserdurchmesser nicht allein für die Entstehung der Farbeffekte verantwortlich ist, könnte ebenfalls die Form bzw. Größe der Ablagestruktur (z.B. deren Wellenlänge) von Bedeutung sein. Dieser theoretische Ansatz wird im Folgenden näher erläutert: Allgemein gilt wie zuvor beschrieben, dass der Jet bzw. die Faser bei Auftreffen auf der Oberfläche eine Kraft erfährt, wodurch eine mechanische Auslenkung/Biegung des Jets auftritt (*buckling*). Bisher wurden die durch *buckling* zugänglichen Ablagestrukturen beschrieben, allerdings nicht genau erklärt wie sich letztendlich das mechanische *buckling* auf die resultierende Faser auswirkt. Durch *buckling* wird der Jet gebogen, d.h. er erfährt entlang seiner Achse eine Dehnung und eine Stauchung. Schematisch kann dieses Verhalten anhand des folgenden Beispiels einer gebogenen Faser erklärt und in der Abbildung 4.16 veranschaulicht werden.

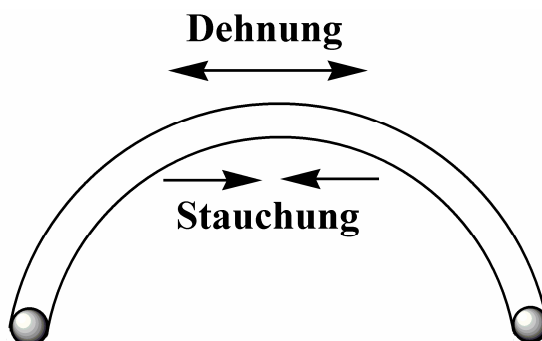
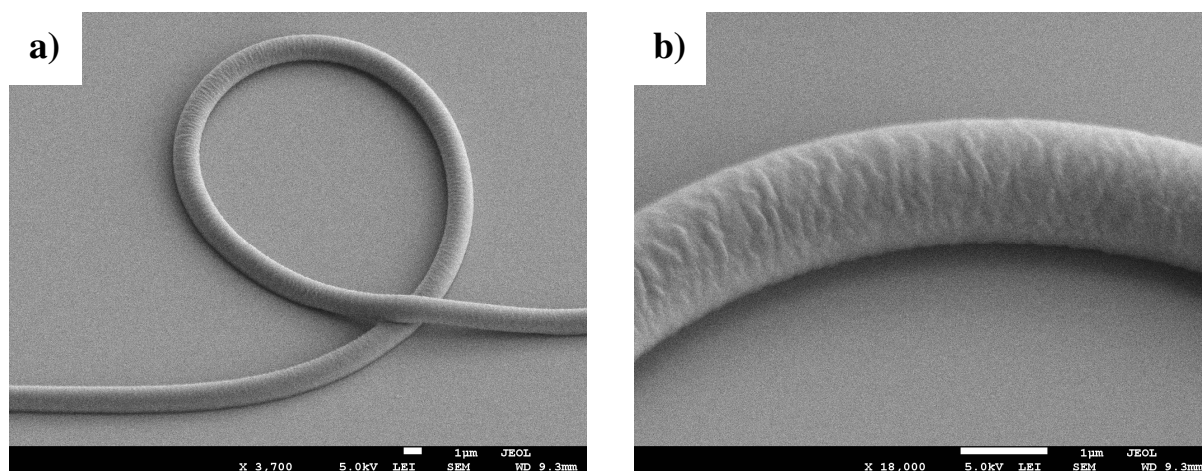


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung einer gebogenen Faser, deren Oberfläche sowohl eine Dehnung als auch eine Stauchung erfährt.

Durch eine Stauchung des Materials bzw. der Fasern verändert sich die Oberflächenstruktur. In dem gestauchten Bereich kann eine unregelmäßige Oberfläche entstehen. Wie der folgenden Abbildung 4.17 entnommen werden kann, traten diese Oberflächenstrukturen auch bei PA 6-Fasern auf, die durch *buckling* verursachte Schleifen aufwiesen.



**Abbildung 4.17: a) REM-Aufnahme von einer geschauften PA 6-Faser und
b) ein vergrößerte Ausschnitt im Biegebereich.**

Die, in der Abbildung 4.17 dargestellten, REM-Aufnahmen entstanden unter einem Kippwinkel von 30° der Probe, um einen genaueren Blick auf den Bereich der Stauchung der Faser zu erhalten. Durch diese Stauchung entstanden Strukturen auf der Faseroberfläche, die in Größenordnungen der Lichtwellenlänge lagen. Je nach Ablagestruktur („8“ oder „e“-Form), Größe der Schleife und Wellenlänge (der Struktur), könnte die entstandene Oberflächenrauigkeit minimal variieren. Es wäre denkbar, dass das Fasermaterial (in diesem Fall PA 6) durch die Oberflächenstrukturen verschiedene Brechungsindizes aufweist. Auftreffendes Licht würde damit, abhängig von der Oberfläche der Faser, Gangunterschiede erfahren und somit möglicherweise verschiedene Farbeffekte generieren. Ob Unterschiede im Brechungsindex des Materials der Faser durch diese einseitige Oberflächenrauigkeit resultieren, bleibt allerdings Spekulation.

Um die, an der Farbgebung beteiligten Prozesse zu verstehen und zu ergründen, sind weitere spezifischere Untersuchungen von Nöten wie z.B. die Erzeugung von Interferenzfarben durch Verwendung monochromatischen Lichtes.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die gezielte Herstellung von Ablagestrukturen durch *buckling* auch bei Verwendung anderer Polymersysteme möglich ist. Dazu wurde das System Polyvinylalkohol (PVA) in Wasser (7wt%) verwendet. Experimente mit diesem System zeigten allerdings, dass die Ausbildung von Strukturen durch *buckling* nur bedingt erfolgte. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen liegt bei ca. $18 \mu\text{S}/\text{cm}$. Im Vergleich dazu, lag die Leitfähigkeit des zuvor beschriebenen PA 6 / Ameisensäure-Systems um den Faktor 230 höher. Aus diesem Grund wurde der Spinnlösung in gleichen Anteilen, bezogen auf die Masse des Polymers, Kupfer(II)nitrat trihydrat zugegeben, um eine höhere

Leitfähigkeit der Lösung zu erreichen. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug 32.2 mS/cm und lag damit ca. um den Faktor 8 höher als das PA 6/Ameisensäure-System.

Der mögliche Einfluss der Leitfähigkeit der verwendeten Lösungen beim Präzisionselektrospinnen auf das Auftreten von *buckling* wird, in dem Abschnitt 4 diskutiert.

Im Folgenden wird auf die Ablagestrukturen durch Verwendung des PVA-Systems mit Salzzusatz eingegangen. Dazu wurde der Elektrodenabstand auf 1 mm und v_{Sub} auf 1.9 cm / s festgelegt. Die Spannung wurde nach Überschreiten einer Initialisierungsspannung auf ~1/-0.5 kV heruntergeregt. Die Abbildung 4.18 gibt die erhaltenen Faserstrukturen durch *buckling* wieder.

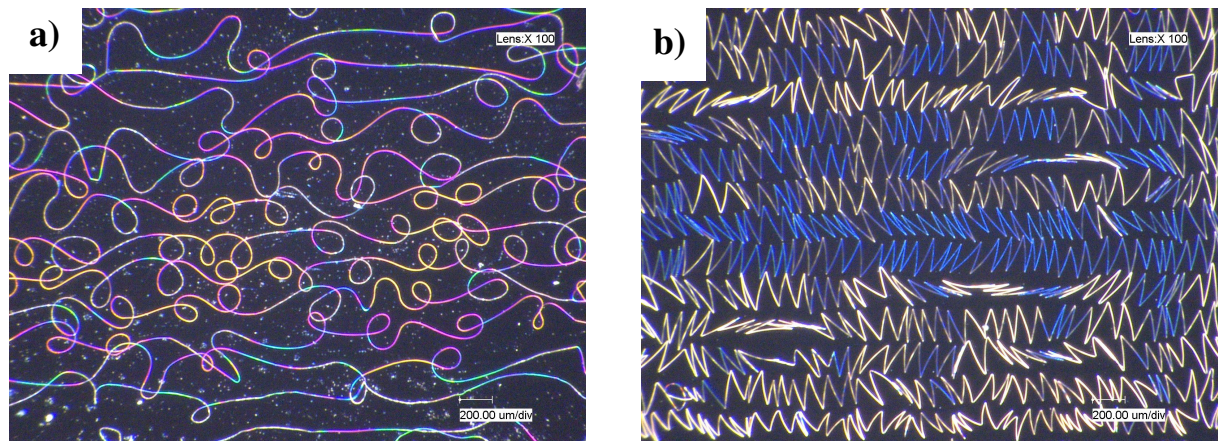
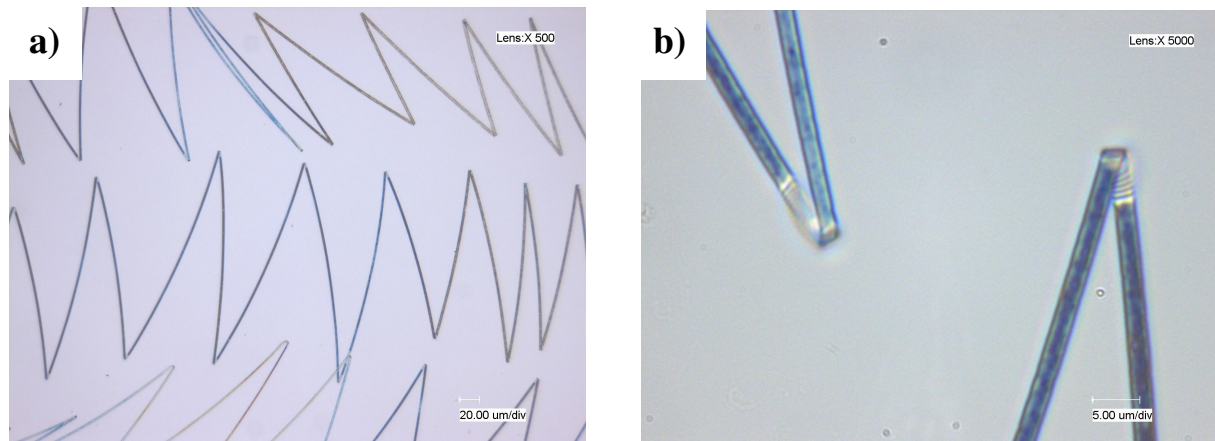


Abbildung 4.18: Ablage von PVA-Fasern mit Salzzusatz.

a) Schleifen in „8“-Form durch Ablage von Fasern und b) „Zickzack“-Formen durch Ablage von Bändern (Spinnparameter: 1 mm, 1.9 cm / s, ~1/-0.5 kV).

Zu erkennen ist, dass unter identischen Spinnparametern unterschiedliche Ablagestrukturen resultierten. Die Abbildungen 4.18 a) und b) geben jeweils einen kleinen Ausschnitt einer Probe wieder, in denen einerseits Ablagestrukturen von Fasern in „8“-Formen und andererseits Ablagestrukturen von Bändern in „Zickzack“-Formen hergestellt wurden. Der Nachweis, dass tatsächlich Bänder an der Entstehung der „Zickzack“-Formen beteiligt sind, konnte anhand von vergrößerten Ausschnitten geliefert werden. In den folgenden digital-mikroskopischen Aufnahmen kann eindeutig die Form von Bändern erkannt werden. Besonders deutlich konnte dies anhand der Knickbereiche festgestellt werden.



**Abbildung 4.19: a) Ablage von PVA-Bändern mit Salzzusatz und
b) vergrößerter Ausschnitt gefalteter PVA-Bänder.**

Aus Abbildung 4.19 ist deutlich zu erkennen, dass eine Knickung der PVA-Bänder zu den beschriebenen zweidimensionalen Ablagestrukturen in Zickzack-Formen führte. In Abschnitt IV 1.3 wurden bereits Ablagestrukturen durch Zickzack-Muster aus Untersuchungen von Reneker et al. beschrieben [28].

Über den Grund für die Ablage von Bändern und das Auftreten dieser Zickzack-Formen parallel zu Ablagestrukturen von Fasern, die typische Schleifen aufweisen, kann an dieser Stelle ebenfalls nur spekuliert werden. Möglicherweise waren an der Entstehung dieser Strukturen Prozesse involviert, die auf veränderte Eigenschaften des Jets während des Spinnvorgangs bzw. des, aus der Kanüle austretenden Tropfen zurückgeführt werden könnten. Veränderungen der Oberflächenspannung und Viskosität durch Verdampfen des Lösungsmittels spielten vielleicht eine entscheidende Rolle. Allerdings kann durch diese Mutmaßungen nicht erklärt werden, dass vereinzelt Übergänge der einen in die andere Form auftreten. Ein solcher Übergang ist in der folgenden Abbildung 4.20 zu erkennen.

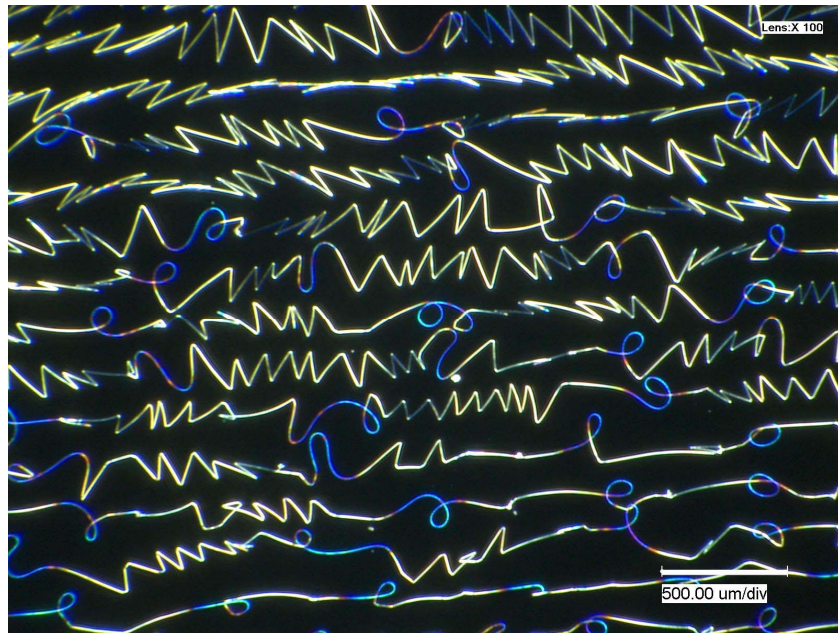
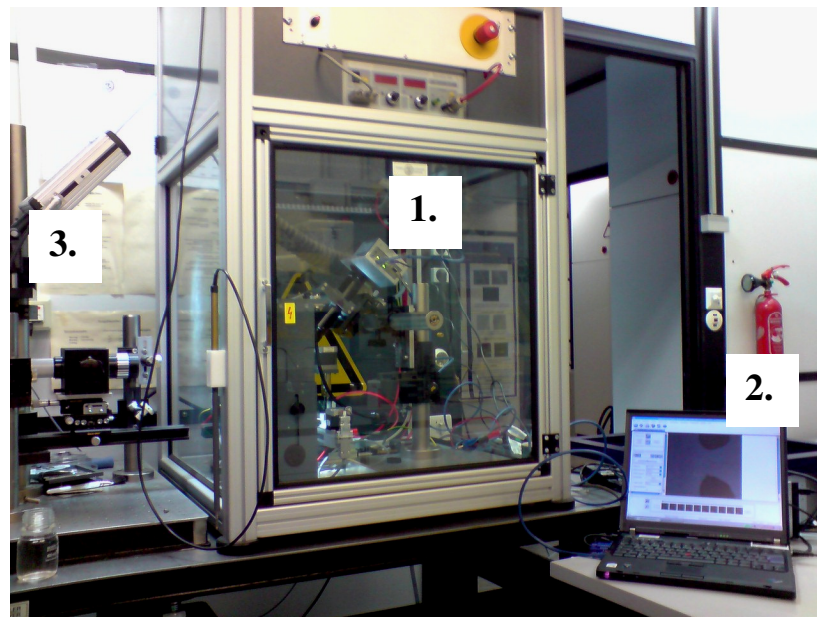


Abbildung 4.20: Ablage von PVA-Strukturen mit Salzzusatz.
Übergang der „Zickzack“- in Schleifenform
(Spinnparameter: 1 mm, 1.9 cm / s, ~1/-0.5 kV).

Dies lässt erkennen, dass weitere Prozesse beteiligt sein müssen. Bei diesem Polymersystem handelt es sich möglicherweise um ein Beispiel, indem die Bildung verschiedener Ablagestrukturen auf unterschiedliche Zustände zurückgeführt werden können, in denen einmal die Ablage von Fasern und einmal die Ablage von Bändern bevorzugt wurde. Dieses interessante Phänomen bedarf weiterer experimenteller Untersuchungen, um diese Aussage zu unterstützen.

Um die Prozesse näher zu ergründen, die an einer präzisen Ablage von elektrisch geladenen Jets auf Oberflächen beteiligt sind, wurden Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (HS-Kamera) durchgeführt. Dies erforderte einen hohen technischen Aufwand, wie der folgenden Abbildung 4.21 entnommen werden kann.



**Abbildung 4.21: Versuchsaufbau für HS-Untersuchungen während des Präzisions-elektrospinnens
(1. Hochgeschwindigkeitskamera mit Vergrößerungsobjektiv und Spezialhalterung,
2. Laptop, 3. LED-Beleuchtung).**

Durch Verwendung dieses Aufbaus wurde versucht, die Ablage der zuvor beschriebenen PVA-Strukturen in Bildern festzuhalten. Dadurch wurde erhofft Rückschlüsse auf die Prozesse ziehen zu können, die an der Ablage der entsprechenden Strukturen beteiligt sein könnten. Der Spinnprozess wurde in allen Fällen mit 1000 Bilder / s gefilmt. In den nächsten Abbildungen sind Aufnahmesequenzen mit jeweils 16 Bildern in Zeitintervallen von 2 ms dargestellt, die die Ablage von PVA-Fasern und -Bändern auf eine Siliziumoberfläche zeigen. Zunächst werden die auftretenden Strukturen einzeln betrachtet. Die folgende Abbildung 4.22 zeigt die Ablage von PVA-Fasern in Wellen- und Schleifenform.

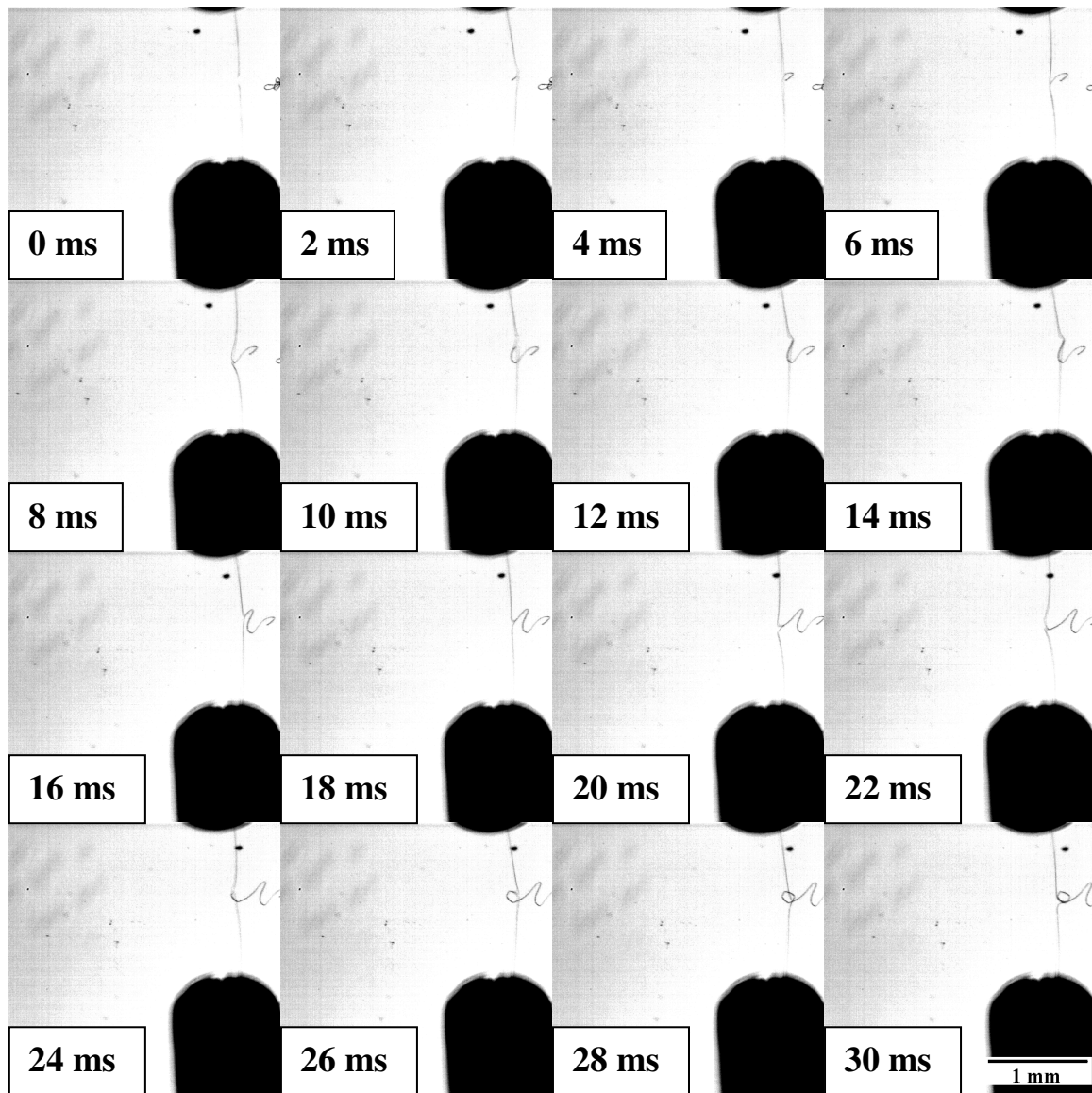


Abbildung 4.22: Hochgeschwindigkeitssaufnahmen von sich ablegenden PVA-Fasern durch Präzisions-
elektrospinnen. (Maßstab für alle Aufnahmen identisch).

Auf den Aufnahmen der Abbildung 4.22 ist zu erkennen, wie bei einem Abstand von 1mm, v_{Sub} von 1.9 cm/s und einer Spannung von $\sim 1.5 \pm 0.5$ kV PVA-Fasern in, für *buckling* typischen Wellen und Schleifen in „8“-Form abgelegt werden. Die helikale Bewegung des Jets durch *buckling* ist deutlich zu sehen. In der anschließenden Aufnahmesequenz ist die Ablage von PVA-Bändern dargestellt.

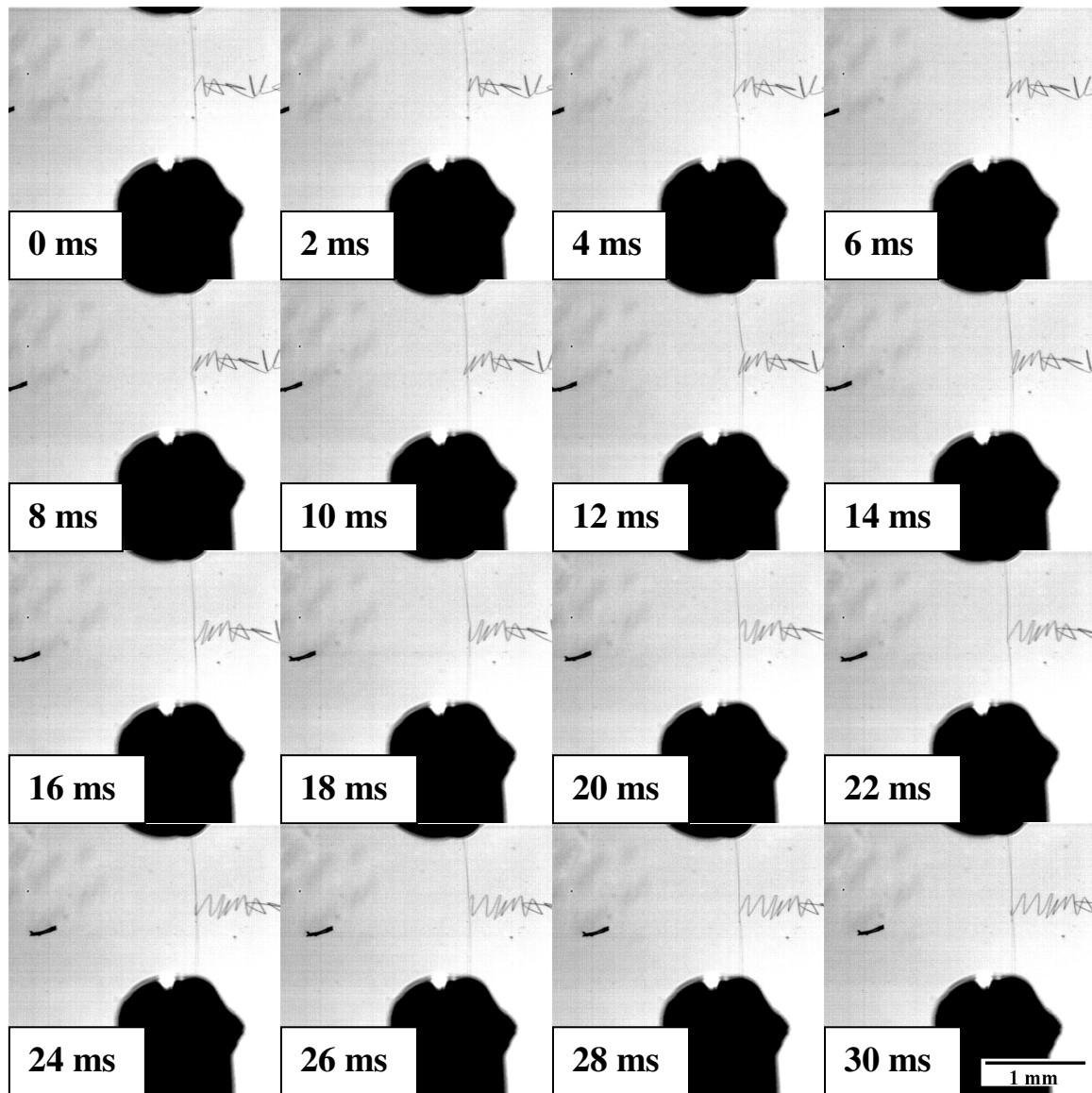
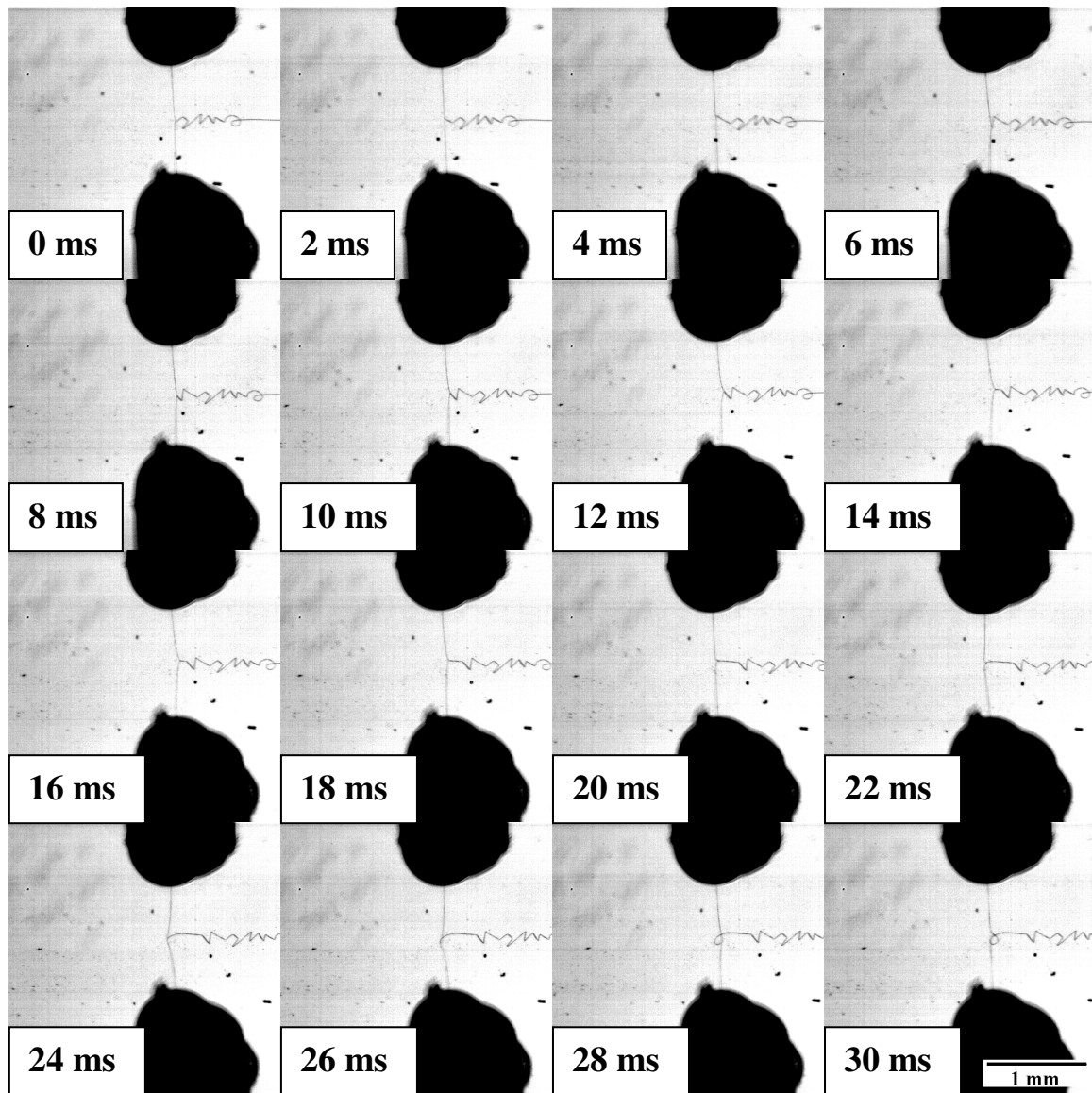


Abbildung 4.23: Hochgeschwindigkeitssaufnahmen von sich ablegenden PVA-Bändern durch Präzisionselektrospinnen. (Maßstab für alle Aufnahmen identisch).

Der Abbildung 4.23 kann entnommen werden, wie die zuvor beschriebenen Ablagestrukturen von PVA-Bändern in Zickzack-Formen entstehen. Der auf der Oberfläche auftreffende Jet besitzt bereits die Form einer flachen Fasern bzw. eines Bandes. Dieses Band wird durch *buckling* gefaltet und infolgedessen in Zickzack-Formen abgelegt. Für sich betrachtet sind die auftretenden Ablagestrukturen eindeutig erklärbar. Allerdings können beide Strukturen nebeneinander auftauchen und auch beliebig ineinander übergehen. Die folgende Aufnahme-sequenz gibt diesen Fall wieder. Es herrschen dabei die identischen Parametereinstellungen wie zuvor.



**Abbildung 4.24: Hochgeschwindigkeitssaufnahmen von sich
ablegenden Fasern und Bändern aus PVA.**

Hier dargestellt ist ein Übergang von der Zickzack-Form hin zu einer Ablage in Schleifenform zu erkennen. Diese Übergänge der Ablagestrukturen von Schleifen in „8“- oder „e“-Formen nach Bändern in Zickzack-Formen und umgekehrt geben den zuvor angedeuteten Charakter eines Zwei-Zustandssystem wieder (Abbildung 4.24). PVA in Wasser mit Zugabe eines Salzes (Kupfer(II)nitrat trihydrat) schien in der Lage zu sein unter den Bedingungen des Präzisionselektrospinnen, zwischen beiden Zuständen beliebig zu wechseln. Dieser Eindruck wird auch durch die folgende Aufnahmesequenz weiter bestätigt. Die Ausbildung mehrerer Jets an einem Tropfen im konventionellen Elektrospinnen ist ein wohl bekanntes Phänomen. Der Abbildung 4.25 kann entnommen werden, dass auch beim Präzisionselektrospinnen das

Auftreten mehrerer Jets beobachtet werden konnte. In diesem Fall treten zwei Jets aus dem Tropfen aus und scheiden sich auf der Siliziumoberfläche ab.

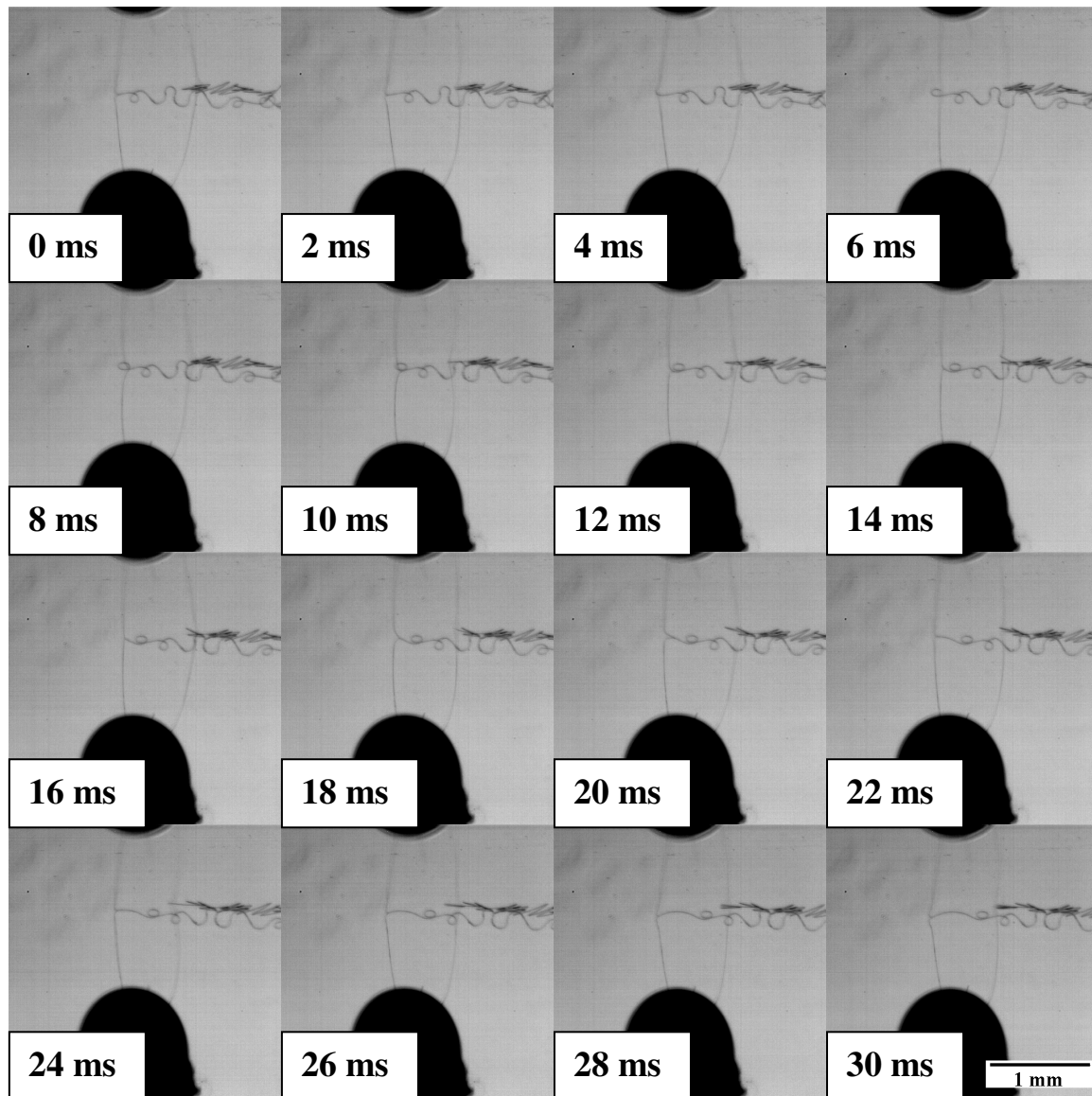


Abbildung 4.25: Hochgeschwindigkeitssaufnahmen von zwei sich ablegenden Jets.
Der obere Jet legt sich in Bändern, der untere Jet in Fasern ab.

Das Besondere hierbei ist allerdings, dass sich ein Jet in Form von Schleifen und der andere Jet in Zickzack-Form ablegte. Durch diese Aufnahmen können folgende Aussagen getroffen werden: Kleine Variationen der Spannung, als ein entscheidender Parameter für die Ablage verschiedener Strukturen und Formen, können für das Auftreten der einen oder der anderen hier dargestellten Struktur ausgeschlossen werden. Die angelegte Spannung ist in diesem Fall für beide Jets identisch. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass in diesem speziellen Fall ein System gefunden wurde, dass aufgrund der physikalischen, chemischen und elektro-

nischen Eigenschaften sowohl zweidimensional gefaltete als auch helikal verdrehte Strukturen durch *buckling* ausführen kann. Die REYNOLDS-Zahlen könnten in diesem Fall in einem Bereich liegen, indem nach Abschnitt IV 1.3 beide Zustände durch minimale Änderungen erreichbar sind. Zur genaueren Beschreibung dieses Phänomens müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt werden konnte, waren vielfältige Ablagestrukturen unterschiedlicher Polymersysteme durch das Auftreten von *buckling* zugänglich. Die Abscheidung von gestreckten Fasern auf Siliziumoberflächen war eine weitere anspruchsvolle Aufgabe. In Abschnitt IV 3.1 wurde bereits gezeigt, dass durch die Wahl geeigneter Spinnparameter die Ablage gestreckter PEO-Fasern erfolgen kann. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Ablage gestreckter Fasern detaillierter beschrieben und auf den Aufbau von Netzwerken durch diese Ablagemuster eingegangen.

3.4 Gestreckte Einzelfaserablage und Aufbau von Netzwerkstrukturen

Die Ablage von Einzelfasern in gestreckter Form ist für zahlreiche Anwendungen von besonderer Bedeutung. Durch die Wahl geeigneter Spinnparameter konnte unter anderem anhand des Polymersystems PEO in Wasser gezeigt werden, dass eine Ablage gestreckter Einzelfasern (mit leichten Undulationen) möglich ist. Unter Verwendung dieses Polymersystems wurde untersucht, ob ein gezielter Aufbau von Netzwerken verwirklicht werden kann. Dazu wurde das Substrat nach Durchlaufen einer ersten Ablage von gestreckten Fasern (orientiert in x-Richtung) um 90° gedreht und erneut gestreckte Fasern (orientiert in y-Richtung) abgelegt. Um die zuvor erhaltenen Undulationen der abgelegten Einzelfasern zu minimieren, wurde der Elektrodenabstand von 1 mm auf 0.5 mm verringert. Die angelegte Spannung ($\sim 1/-0.5$ kV) und die Bewegungsgeschwindigkeit des Substrates ($v_{Sub} = 5$ cm / s) wurden nicht variiert. Die erhaltene Netzwerkstruktur ist in der folgenden Abbildung 4.26 dargestellt.

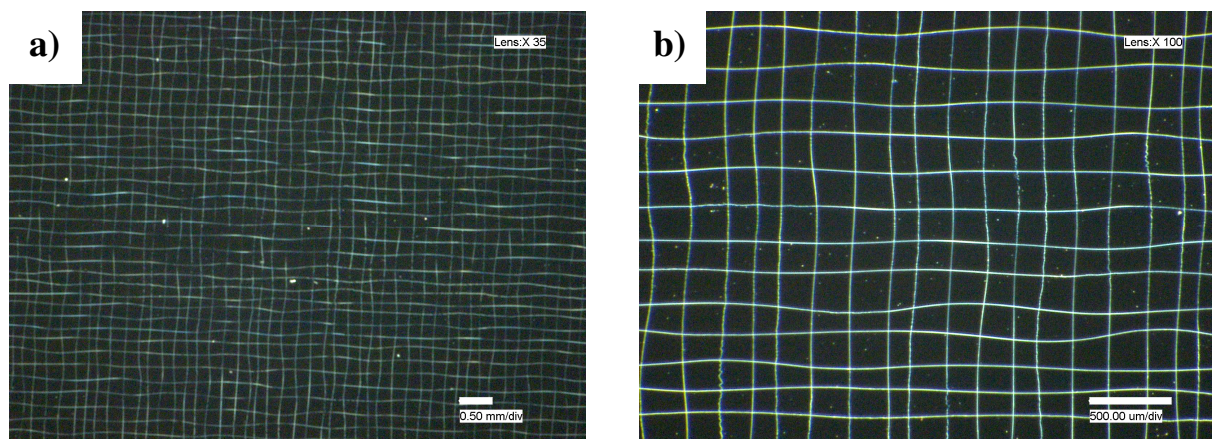


Abbildung 4.26: a) Netzwerkstruktur durch rechtwinklige Anordnung von PEO-Fasern auf einem Siliziumsubstrat, b) Vergrößerter Ausschnitt. (Spinnparameter: 5 mm, $\sim 1/-0.5$ kV, 5 cm / s).

Aus der Abbildung 4.26 ist erkennbar, dass ein kontrollierter Aufbau von Netzwerkstrukturen durch das Präzisionselektrospinnen möglich war. Die Faserdurchmesser der, unter diesen Bedingungen abgelegten, Fasern betrug ca. 1 μ m (bestimmt durch digitalmikroskopische Aufnahmen). Zu sehen ist weiterhin das Auftreten von leichten Undulationen, die auch durch Verringerung des Elektrodenabstandes nicht vollständig unterdrückt werden konnten. Dadurch kommen sehr unterschiedliche Faserabstände zustande. Sie liegen im Bereich von ca. 100 bis 250 μ m. Vorgegeben durch den Arbeitsabstand des, für die Jetbeobachtung

verwendeten, Objektives bzw. der zusätzlichen optischen Linse, sowie der Anordnung des Tischsystems können maximale Probengrößen von ca. 25 cm² hergestellt werden.

Hinsichtlich einer gezielten Ablage von gestreckten Einzelfasern und der Aufbau von Netzwerken wurde ein weiteres Polymersystem untersucht. Bei dem Polymersystem handelt es sich um Polyvinylalkohol (PVA) in Wasser (7 wt%). Für die Untersuchungen wurde der Elektrodenabstand auf 1mm festgelegt und die Spannung nach Überschreiten der Initialisierungsspannung bei ~1/-0.5 kV eingestellt. Die Abbildung 4.27 zeigt das Ergebnis einer präzisen Ablage gestreckter Strukturen bei v_{Sub} = 6.3 cm / s. Wie später gezeigt wird, handelte es sich bei diesen PVA-Strukturen nicht um Fasern sondern eher um Bänder. Im weiteren Verlauf wird jedoch vorerst der Begriff Faser verwendet.

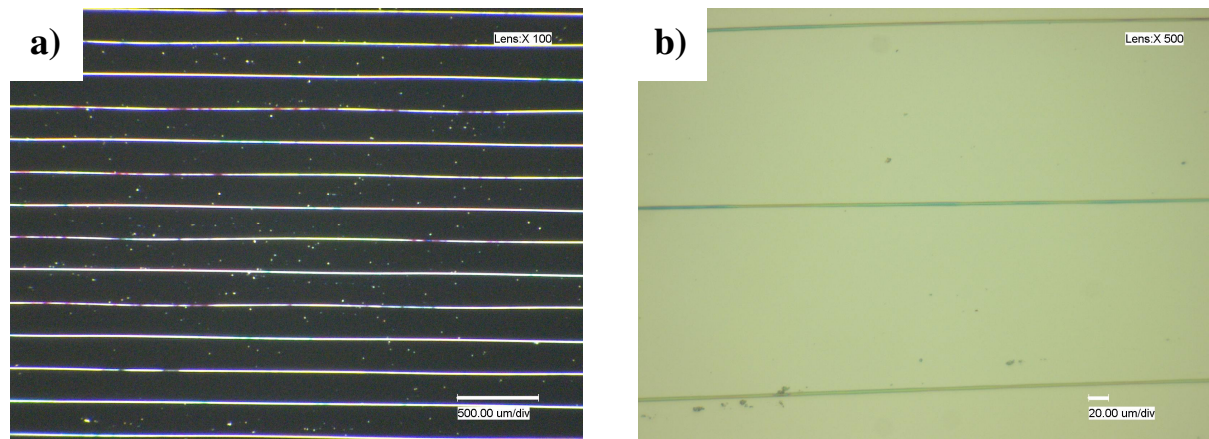


Abbildung 4.27: a) Ablage gestreckte PVA-Strukturen auf Siliziumsubstrat und b) vergrößerter Ausschnitt. (Spinnparameter 1mm, ~1/-0.5 kV, v_{Sub} = 6.3 cm / s).

Der Abbildung 4.27 kann entnommen werden, dass eine kontrollierte Ablage von gestreckten PVA-Strukturen ebenfalls möglich war. Im Vergleich zu gestreckten PEO-Fasern konnte das Auftreten von Undulationen nicht beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass unter diesen Bedingungen (bzw. dieser Wahl der Spinnparameter) das Verhältnis von v_{Jet} / v_{Sub} bei ca. 1 liegen musste. Selbst durch die bereits angesprochenen Vibrationen, verursacht durch die Schrittmotoren des Tischsystems, konnten keine Undulationen entlang der Faserorientierung beobachtet werden. Die Durchmesser dieser Strukturen liegen in Bereichen von ca. 2 bis 3 μ m. Bestimmt wurden sie ebenfalls durch Auswertung digitalmikroskopischer Aufnahmen. Auch bei diesem Polymersystem treten Durchmesseränderungen im oben genannten Bereich entlang einer Struktur auf. Die in Abbildung 4.27 gezeigten Fasern wurden in Abständen von ca. 200 μ m zueinander abgelegt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen stand der Aufbau von Netzwerkstrukturen im Fokus weiterer Untersuchungen. Bei verwendeten Spinnparametern von 1mm, ~1/-0.5 kV und

$v_{Sub} = 6.3 \text{ cm / s}$ wurde das Substrat nach Durchlaufen einer ersten Ablage von gestreckten Fasern wieder um 90° gedreht und erneut gestreckte Fasern abgeschieden. Das Ergebnis ist im Folgenden dargestellt.

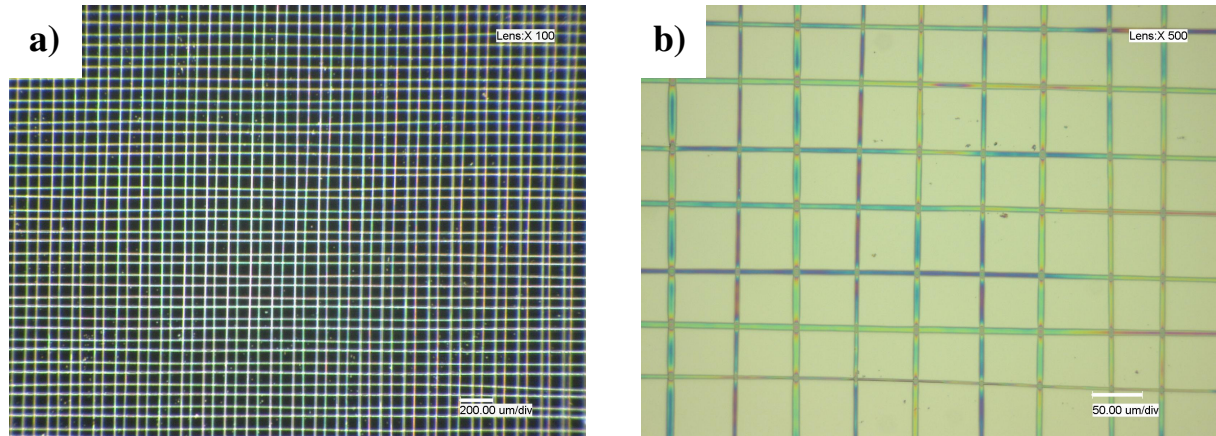
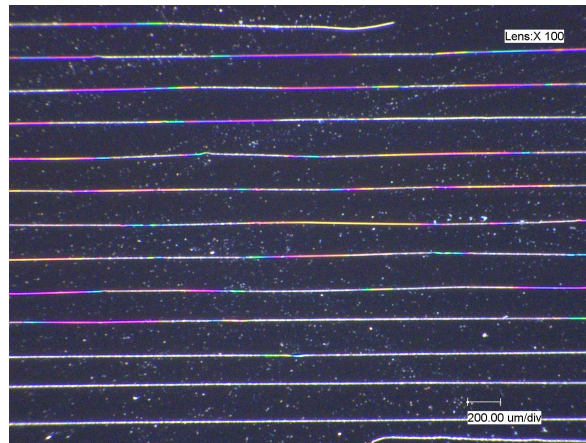


Abbildung 4.28: a) Netzwerkstruktur durch rechtwinklige Anordnung von PVA-Fasern auf einem Siliziumsubstrat und b) vergrößerter Ausschnitt (Spinnparameter: 1 mm, $\sim 1/-0.5 \text{ kV}$, 6.3 cm / s).

Aus beiden digitalmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung 4.28 können folgende Schlüsse gezogen werden: Erstens war der Versuch zum Aufbau von Netzwerken durch kontrollierte Ablage von PVA-Fasern ebenfalls erfolgreich. Die Entstehung von Undulationen entlang der Fasern kann nicht beobachtet werden. Die Durchmesser der abgelegten Fasern variierten in dem hier gezeigten Beispiel in Bereichen von ca. 2 bis 6 μm . Es macht den Anschein, dass abwechselnd jede zweite abgelegte Faser (für sich betrachtet) ähnliche Durchmesser aufweist. Auf dem vergrößerten Ausschnitt wird dies besonders deutlich. Diese Regelmäßigkeit musste prozessbedingte Ursachen haben, welche durch weitere Untersuchungen ergründet werden muss. Die Faserabstände zueinander liegen zwischen ca. 50 und 80 μm .

Wie bereits im vorausgegangenen Teil beschrieben wurde, ist die Ablage von Bändern durch das spezielle System aus PVA mit einem Salzzusatz (Kupfer(II)nitrat trihydrat) zugänglich. Zunächst soll ein Vergleich zwischen dem PVA-System mit und ohne Salzzusatz erfolgen. Aus Abbildung 4.29 ist erkennbar, dass eine gezielte Ablage gestreckter PVA-Bänder aus dem PVA-Salz-System große Ähnlichkeiten zu dem System ohne Salzzusatz aufweist.



**Abbildung 4.29: Präzise Ablage gestreckter PVA-Fasern
mit Salzzusatz (Kupfer(II)nitrat trihydrat).
(Spinnparameter: 1 mm, 6.3 cm/s, ~1/-0.5 kV).**

Die Herstellung dieser Strukturen erfolgte bei einem Elektrodenabstand von 1 mm, v_{Sub} von 6.3 cm / s und einer angelegten Spannung von ~1/-0.5 kV. Aus Abbildung 4.29 ist erkennbar, dass eine präzise Ablage gestreckter PVA-Fasern mit Salzzusatz auf Siliziumoberflächen geglückt ist. Die Abstände der einzelnen abgelegten Fasern betragen ca. 200 bis 300 µm.

Aus den Abbildungen 4.28 und 4.29 kann jedoch nicht erkannt werden, ob die Ablage dieser Strukturen bzw. der Aufbau des Netzwerkes tatsächlich durch Fasern oder doch durch Bänder gelungen ist. Um dies genauer zu untersuchen, wurden rasterkraftmikroskopische -Messungen (AFM-Messungen) an einem PVA-Netzwerk durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

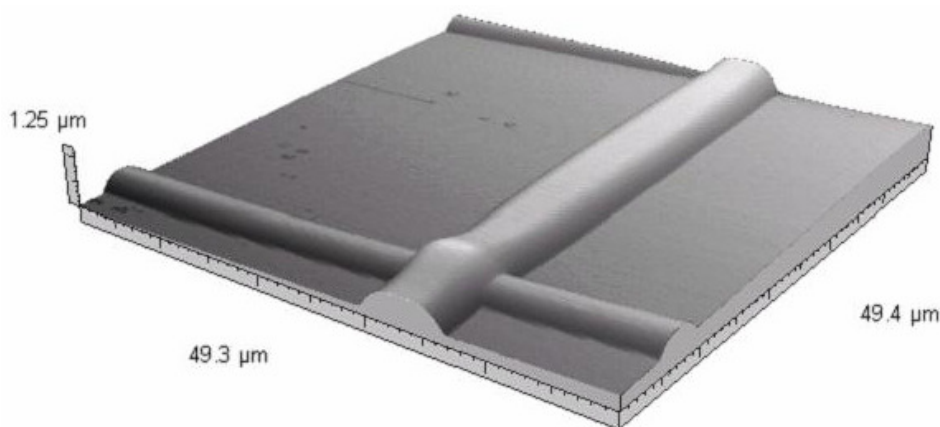


Abbildung 4.30: Oberflächentopographie einer PVA-Netzwerkstruktur (aus AFM-Messungen).

Aus der in Abbildung 4.30 dargestellten Oberflächentopographie einer PVA-Netzwerkstruktur geht hervor, dass der Aufbau des Netzwerkes möglicherweise auch aus PVA-Fasern und/oder Bändern erfolgte. Zu erkennen ist dies anhand der abgeflachten Form der abgeschiedenen Struktur. Durchmesser und Höhe sprechen eher für die Ablage bänderähnlicher Strukturen, auch wenn die Morphologie der kreuzenden, dünneren Struktur durch diese Messung nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte. Möglich wäre in diesem Fall auch, dass der auf die Siliziumoberfläche auftreffende Jet noch Reste des Lösungsmittels enthielt. Dadurch würden feuchte Strukturen abgeschieden, die durch Koaleszenz die Siliziumoberfläche zusätzlich benetzten. Elektronenmikroskopische Untersuchungen könnten in diesem Fall eine eindeutigere Aussage ermöglichen.

In den Abschnitten IV 3.2 bis 3.4 dieser Arbeit wurde ein Überblick über mögliche Ablagestrukturen durch Präzisionselektrospinnen gegeben. Es wurde anhand von drei verschiedener Polymersysteme angedeutet, welche vielfältigen Möglichkeiten diese Methode hinsichtlich Materialauswahl, mögliche Ablagemuster und Effekte in sich birgt. Diese Ergebnisse werden im weiteren Verlauf diskutiert.

4. Diskussion

Das Ziel dieses Teilbereichs der vorliegenden Arbeit bestand darin, eine neuartige Methode zur Ablage präziser Strukturen im Nano- und Mikrobereich auf Oberflächen zu entwickeln. Zur Erzeugung dieser Strukturen wurde auf eine Variante des Elektrospinnens, auf das Präzisionselektrospinnen, zurückgegriffen. Im Vergleich zu konventionellen Methoden zur Erzeugung ähnlicher Strukturen in gleichen Größenordnungen erhoffte man sich Vorteile in einigen Bereichen. Diese Vorteile basieren im Wesentlichen auf einer größeren Materialvielfalt, die durch die Methode des Präzisionselektrospinnens verarbeitet werden kann, wodurch eine große Bandbreite für vielfältige Anwendungen gegeben ist. Eine zusätzliche Funktionalisierung der resultierenden Faser kann durch Zugabe funktioneller Substanzen zu der Spinnlösung erreicht werden.

Ausgehend von diesen grundsätzlichen Überlegungen, wurde nach Lösungsansätzen gesucht. Aus Vorarbeiten von Jacob Belardi war ersichtlich, dass durch eine starke Reduzierung des Elektrodenabstandes der Ablagebereich der Nanofasern stark verringert und eingeschränkt werden konnte. Durch Verwendung eines ersten experimentellen Aufbaus konnte bewiesen werden, dass der Elektrospinnvorgang auf Distanzen von wenigen Millimeter stattfinden kann und dass durch vorprogrammierte Bewegungen der Gegenelektrode bzw. des Substrates eine Ablage spezieller Muster erreicht werden kann [68]. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde die Problematik in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen und weitergeführt. Dabei stand die Herstellung vielfältiger Strukturen, von gestreckten über gewellten bis hin zu geschlaufenen Fasern im Vordergrund. Dadurch sollten zahlreiche Muster kontrolliert auf verschiedenen Oberflächen generiert werden können. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine Präzisionselektrospinnanlage neu konstruiert. Diese Anlage sollte zum Einen eine unkomplizierte Handhabung gewährleisten und zum Anderen aber auch reproduzierbare Experimente ermöglichen. Aus theoretischen Überlegungen ging hervor, dass für die kontrollierte Ablage von gestreckten Einzelfasern die Bewegung des Substrates (v_{Sub}) in den gleichen Geschwindigkeiten erfolgen muss, in der der Jet auf das Substrat auftrifft (v_{Jet}). Aus experimentellen Untersuchungen von Reneker et al. wurden die Geschwindigkeiten, mit denen beim Präzisionselektrospinnen gerechnet werden kann, zu ca. 10 cm / s abgeschätzt [27, 74].

Den in Abschnitt IV 3 beschriebenen Experimenten kann entnommen werden, dass diese Abschätzung richtig war. Durch die Verwendung von drei verschiedenen Polymersystemen (PEO, PA 6 und PVA) konnte die Ablage gestreckter Einzelfasern (und Bänder) erreicht

werden, wobei bereits Substratgeschwindigkeiten von 5 bis 8.5 cm / s ausreichen. Ebenfalls war es möglich, durch Verwendung von PEO- und PVA-Faser und/oder Bänder den Aufbau von Netzwerken durchzuführen.

Wie bereits mehrfach zuvor beschrieben, stellt das Verhältnis zwischen v_{Jet} und v_{Sub} die entscheidende Größe für die gezielte Ablage spezieller Strukturen dar. Auf dieses Verhältnis kann durch Variation bestimmter Spinnparameter Einfluss genommen werden. v_{Sub} kann durch Einstellungen im Steuerungsprogramm verändert werden. v_{Jet} kann entweder durch Variation des Elektrodenabstandes oder der Spannung beeinflusst werden. Wenn durch Wahl der Spinnparameter v_{Jet} größer als v_{Sub} wird, konnten komplexe Ablagestrukturen durch das Phänomen des *bucklings* beobachtet werden. Es kann festgehalten werden, dass durch die Konstruktion der Präzisionsanlage eine deutliche Verbesserung bezüglich des vorher bestehenden Ausbaus erreicht wurde. Alle angestrebten Ablagestrukturen konnten anhand der drei verwendeten Polymersysteme erfolgreich hergestellt werden. Des Weiteren sind Phänomene aufgetreten, mit denen in dieser Form nicht gerechnet wurde.

Zunächst werden die in Abschnitt IV 3.2 beschriebenen Ergebnisse diskutiert. Anhand des Polymersystems PEO in Wasser konnte der Einfluss der Variation relevanter Spinnparameter auf die Ablagestrukturen charakterisiert werden. Auf das Verhältnis zwischen v_{Jet} und v_{Sub} wurde bei konstantem Elektrodenabstand (1mm) und angelegter Spannung (~1/-0.5 kV) durch Variation von v_{Sub} Einfluss genommen. Die Abscheidung von gestreckten Einzelfasern (mit leichten Undulationen) auf Siliziumoberflächen ist bereits bei Bewegungsgeschwindigkeiten von 5 cm / s geglückt. Diese Undulationen der gestreckten Fasern traten auch bei v_{Sub} von 8.5 cm / s auf. Die Entstehung dieser Undulationen wird auf Vibrationen des gesamten Aufbaus zurückgeführt. Komplexe Ablagestrukturen wurden abgeschieden, wenn v_{Sub} gesenkt wurde. Über die Ablage von wellenartigen Faserstrukturen bei v_{Sub} von 1.9 und 1.4 cm / s wurden letzten Endes Fasern mit Schleifen verschiedener Formen (bei v_{Sub} von 0.47 cm / s durch *buckling*) auf den Siliziumoberflächen abgeschieden. Diesen Strukturen wurden Wellenlängen zugeordnet, die bei Variation von v_{Sub} im Bereich von ca. 2800 (bei gestreckten Fasern mit leichten Undulationen) bis 200 μ m (bei verschlauften Fasern) liegen können. Ausgehend von diesen Strukturen wurde der Elektrodenabstand auf 2 mm erhöht. Dadurch wurde erreicht, dass der Einfluss des *bucklings* auf die Ablagemuster deutlich erhöht wurde. Durch die Vergrößerung des Elektrodenabstandes konnten stark ineinander verschlaufte Faserstrukturen abgeschieden werden. Es konnte keine Vorzugsorientierung der Fasern in diesen Strukturen (ähnlich wie in einem Vlies) erkannt werden. Durch Variation des Elektro-

denabstandes konnte demnach eine weitere Größe ermittelt werden, die einen direkten Einfluss auf mögliche Ablagestrukturen besitzt.

Anhand dieser ersten Ergebnisse von PEO-Ablagestrukturen konnte die Komplexität der, durch Präzisionselektrospinnen, herstellbaren Muster, angedeutet werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit galt besondere Aufmerksamkeit der Erforschung des *buckling*-Phänomens und der dadurch zugänglichen Strukturen (Vergleiche Abschnitt IV 3.3). Mit dem Polymersystem PA 6 in Ameisensäure konnten alle bekannten *buckling*-Strukturen durch Präzisionselektrospinnen reproduziert werden. Die Vielfalt der Ablagestrukturen reichte von wellenförmigen Strukturen über geschlaufte Figuren in „8“- oder „e“-Form. Unter bestimmten Spinnbedingungen traten all diese Strukturen und Figuren nebeneinander auf und gingen abwechselnd ineinander über. Durch Variation der Spannung, als ein entscheidender Spinnparameter, wurde anhand eines Beispiels gezeigt, dass die Ablage dieser Strukturen auch kontrolliert erfolgen und eingestellt werden konnte.

Durch die Verwendung eines weiteren Polymersystems (PVA in Wasser) mit Zusatz eines Kupfersalzes (Kupfer(II)nitrat trihydrat) konnte das Auftreten zahlreicher und interessanter *buckling*-Strukturen beobachtet werden. Zum Einen traten typische Ablagefiguren von Fasern in „8“-Formen auf. Zum Anderen wurden unter identischen Spinnbedingungen PVA-Bänder abgelegt, die durch *buckling* gefaltet und in Form von Zickzack-Figuren abgeschieden wurden. Beide Strukturen entstanden nach Überschreiten bestimmter Grenzwerte parallel, wobei einmal die Bildung von Fasern und einmal die Bildung von Bändern bevorzugt waren. Genauere Untersuchungen dieses Prozesses erfolgten durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen. Durch diese Aufnahmen wurde gezeigt, wie sich die jeweiligen Strukturen entweder einzeln formen oder ineinander übergehen. Es macht den Anschein, dass dieses System beliebig zwischen zwei Zuständen (also Faser- oder Bänderbildung) wechseln kann.

Im Gegensatz dazu konnte für das System PVA in Wasser ohne Zusatz eines Salzes gezeigt werden, dass ausschließlich (vergleiche Abschnitt IV 3.4) Strukturen in Form von gestreckten Bändern abgelegt wurden. Die Tendenz zur Ausbildung von Schleifen- oder Zickzack-Strukturen konnte anhand dieses Polymersystems unter gleichen Spinnbedingungen nur vereinzelt beobachtet werden. In Abschnitt IV 3.3 wurden die Leitfähigkeiten der verwendeten Lösungen angegeben und miteinander verglichen. Im Folgenden wird diskutiert, ob von einem Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit der Lösung und der resultierenden Ablagestrukturen ausgegangen werden kann. Wie in Abschnitt IV 1.3 beschrieben wurde, sind für

das Auftreten von *buckling* einige Parameter von Bedeutung. Für einen gravitationsgetriebenen Jet stellen z.B. die Dichte des Fluides, die Strömungsgeschwindigkeit, der Strömungsdurchmesser und die Viskosität wichtige Parameter dar, aus denen sich die REYNOLDS-Zahlen errechnen. Für einen geladenen Jet kommen zusätzlich noch weitere Parameter hinzu, wie die Leitfähigkeit des Jets (bzw. der Lösung) oder die Leitfähigkeit des Substrates. Für das PVA-System in Wasser (ohne Salzzusatz) wurde eine Leitfähigkeit von ca. $18 \mu\text{S} / \text{cm}$ ermittelt. Die Leitfähigkeiten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymersysteme aus PA 6 / Ameisensäure und PVA / Wasser mit Salzzusatz besaßen beide deutlich höhere Werte von 4.15 mS/cm (PA 6 / Ameisensäure) bzw. 32.2 mS/cm (PVA / Wasser mit Salzzusatz). Aus diesen Erkenntnissen wird abgeleitet, dass die Leitfähigkeit der Spinnlösung entscheidend an der Entstehung der gezeigten Strukturen aus PA 6 und PVA-Fasern durch *buckling* beteiligt sein könnte. In diesem Zusammenhang ist auch die Leitfähigkeit des Substrates von besonderer Bedeutung, da für Ablagestrukturen durch *buckling* auch das Abführen der Ladungen, die durch den Jet auf dem Substrat aufgebracht werden, entscheidend sein kann. Die Ablage von Fasern und Bänder durch Präzisionselektrospinnen erfolgte in der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf halbleitende Siliziumoberflächen.

Wie durch die gezielte Ablage von PA 6-Fasern auf diese Siliziumoberflächen gezeigt werden konnte, ist eine Farberzeugung durch Interferenzfarben möglich. Dabei konnten alle Farben des Lichtspektrums, abhängig von den Ablagestrukturen, erzeugt werden. Die Erzeugung von Farbeffekten auf Oberflächen durch Abscheidung von Nano- und Mikrofasern ist literaturbekannt, wird dort allerdings kontrovers diskutiert [34, 75].

Die Farbentstehung beruht auf Dünnschichtinterferenzen. Die Erzeugung dieser Farbeffekte, durch eine kontrollierte Ablage von Nano- und Mikrofasern durch Präzisionselektrospinnen, stand nicht im Vordergrund der Forschung. Aus diesem Grund wurden die Prozesse, die an der Farbentstehung beteiligt sind, nur oberflächlich untersucht. Anhaltspunkte für die Farbgebung der Fasern sind in der Literatur beschrieben, wobei im Wesentlichen Änderungen der Faserdurchmesser für die Entstehung verschiedener Farben von Rot nach Blau verantwortlich gemacht werden [34]. Reneker et al. beschreiben in einem Beispiel, dass verschiedene Farben bei Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern von ca. 0.5 bis $5 \mu\text{m}$ beobachtet werden können. Wie der Abschnitt IV 3.3 zeigte, variieren die Durchmesser von PA 6-Fasern innerhalb verschiedener Ablagestrukturen zwischen ca. 1.0 und $1.6 \mu\text{m}$. In Abschnitt IV 4.3 wurde bereits spekuliert, ob die beschriebenen Farbeffekte allein auf minimale Änderungen der Faserdurchmesser zurückzuführen sind oder, ob weitere Prozesse involviert sein könnten.

Anhand weiterer Untersuchungen wurde ein theoretischer Ansatz für die Entstehung unterschiedlicher Farben in Abhängigkeit von der Ablagestruktur entwickelt. Dieser spekulative Ansatz ging von einer Oberflächenveränderung, basierend auf einer Dehnung und Stauchung durch *buckling* der Fasern aus. Es wurde spekuliert, ob durch diese Oberflächenstrukturen möglicherweise eine Änderung des Brechungsindex einhergeht und dadurch die Wechselwirkungen mit (sichtbarem) Licht beeinflusst werden könnten. Welche Prozesse letztendlich an der Farbgebung beteiligt waren, konnte nicht genauer erschlossen werden.

V Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung funktioneller Materialsysteme auf Basis von Nanofasern für neuartige Anwendungen. Der Fokus lag dabei auf zwei unterschiedlichen Applikationen.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Trägers aus Polymernanofasern für flüchtige Signalstoffe (Pheromone) zur biotechnischen Regulierung von Schadinsekten im ökologischen und integrierten Landbau. Das zweite Ziel bestand darin, die Eigenschaften von Oberflächen durch eine kontrollierte und präzise Abscheidung von Nano- und Mikrofasern zu modifizieren und zu funktionalisieren. Die Nanofaserherstellung erfolgte in beiden Fällen über die Methode des Elektrosplennens. Für eine kontrollierte und präzise Ablage von Nano- und Mikrofasern auf Oberflächen wurde auf eine Variante des Elektrosplennens, auf das Präzisionselektrosplennen, zurückgegriffen. Dazu wurde eine spezielle Splennapparatur konstruiert.

Im Bereich des Pflanzenschutzes kommen zunehmend ökologisch verträgliche Methoden zur Schädlingsbekämpfung zum Einsatz. Im Weinanbau wird unter hohem Aufwand die sog. Verwirrmethode (oder Verwirrtechnik) angewendet. Diese schonende und nachhaltige Methode basiert darauf, schädlingsspezifische Sexuallockstoffe (Pheromone) auf den Nutzflächen auszubringen, wodurch die Kommunikation zwischen Männchen und Weibchen bei der Partnersuche beeinträchtigt wird. Dadurch kann die Vermehrung der Schädlinge gehindert und die Schädlingspopulation reguliert werden. In dieser Arbeit wurde ein neuartiger Ansatz verfolgt, der auf der Verwendung pheromonbeladener Nanofasern basiert. Die Erwartung war, dass sich mit dieser Technik eine sehr homogene Verteilung der Pheromone über die Nutzfläche erreichen lassen sollte, mit der Folge einer Einsparung von Ressourcen und der Minimierung von Arbeitsaufwand.

Die Herstellung und Charakterisierung pheromonbeladener Nanofasern aus drei unterschiedlichen Polymeren stellte den Kern dieses Teils der Arbeit dar. Im Fokus stand die Einlagerung und Freisetzung der Pheromone (Z)-9-Dodecenylacetat ((Z9-12AC) und (E)-7-(Z)-9-Dodecadienylacetat (E7Z9-12AC). Beide Pheromone wirken jeweils spezifisch auf zwei im Weinanbau auftretende Schädlingsarten, bei denen es sich um den Einbindigen (*Eupoecilia ambiguella*) Traubenwickler und den Bekreuzten Traubenwickler (*Lobesia botrana*) handelt. Je nach verwendetem Polymer konnten diese Pheromone homogen oder heterogen in die Fasern mit Anteilen von bis zu 30 wt% eingebracht werden. Angestrebt wurde eine

kontinuierliche Freisetzung des Pheromons aus den Nanofasern. Wie mittels Freisetzungsexperimenten unter bestimmten Versuchsbedingungen gezeigt werden konnte, sind Freisetzungszeiträume von bis zu 50 Tagen mit annähernd linearem Freisetzungsprofil möglich. Für Freilanduntersuchungen wurden Trägermaterialien (Hagelschutznetze) mit pheromonbeladenen Nanofasern beschichtet und auf Versuchsflächen des staatlichen Weinbauinstituts in Freiburg ausgebracht. Dies geschah in Kooperation mit der Universität Gießen und dem staatlichen Weinbauinstitut Freiburg. Durch diese Experimente konnte nachgewiesen werden, dass durch pheromonbeladene Nanofasern ein Verwirreffekt bei Schädlingen für ca. 3 Wochen unter Freilandbedingungen reproduzierbar auftrat.

Eine Herausforderung wird sein, dieses bestehende System stetig zu verbessern und die Freisetzungskinetik hinsichtlich ihrer Beeinträchtigung durch äußere Einflüsse (Temperatur, Wind usw.) zu optimieren. Für diese ersten Versuche wurden die beschichteten Hagelschutznetze in Abschnitte von ca. 1.5 m Länge unterteilt. Diese Teile stellten eine (wenn auch etwas breitere) Punktquelle der Pheromonfreisetzung dar und generieren somit eine sehr inhomogene Pheromonwolke auf der gesamten Nutzfläche. Dem könnte durch eine bessere und homogenere Verteilung der pheromonbeladenen Fasern entgegengewirkt werden. Ein längerer Freisetzungszeitraum könnte auch durch Wahl andersartiger Polymermaterialien, Blends oder durch Mikroverkapselung der Pheromone und anschließender Einbringung in Nanofasern erfolgen. Weitere diesbezügliche Arbeiten sind geplant.

Der zweite Teilbereich der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der kontrollierten und präzisen Ablage von Nano- und Mikrofasern auf Oberflächen durch Präzisionselektrospinnen (engl. *high precision deposition electrospinning*). Eine wesentliche Aufgabe lag in der Konstruktion einer Spinnapparatur, durch die zahlreiche Strukturen durch Einzelfasern auf Oberflächen hergestellt werden konnten. Der Einfluss entscheidender Spinnparameter sowie die Mechanismen, die an der Bildung unterschiedlicher Strukturen beteiligt waren, wurden untersucht. Gegenüber konventionellen Methoden zur Funktionalisierung von Oberflächen verschiedenster Materialien (Halbleiter, Polymerfilme, Glas) im Nano- und Mikrobereich stellte das Präzisionselektrospinnen einen neuen Ansatz dar. Erwartete Vorteile basierten auf der Annahme, dass durch eine große Anzahl verwendbarer Polymere und durch zusätzliche Funktionalisierungsmöglichkeiten die Bandbreite für vielfältige Anwendungen erhöht werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigten diese Vermutung. Drei verschiedene Polymere zeigten zahlreiche unterschiedliche Ablagestrukturen, die zum Teil interessante optische Effekte hervorgerufen haben. Durch eine präzise Faserablage auf Siliziumoberflächen konnte

die Entstehung brillanter Interferenzfarben, abhängig von der Ablagestruktur, beobachtet werden.

Um die Farbentstehung durch diese Oberflächenmodifizierungen besser verstehen zu können, müssen noch genauere Experimente durchgeführt werden. Weitere Untersuchungen hinsichtlich verwendbarer Polymersysteme, werden viele neue Erkenntnisse liefern und dadurch Ansätze für neue Anwendungen ergeben. Für z.B. medizinische Anwendungen, wie der Gewebezüchtung, bietet Präzisionselektrospinnen die Möglichkeit, Netzwerkstrukturen kontrolliert aufbauen zu können. Die Entwicklung mikroelektronischer oder mikrofluidischer Bauteile könnte durch Wahl entsprechender Materialien ebenfalls zugänglich werden. Weitere Experimente werden zeigen, in welchen Anwendungsgebieten letztendlich das Präzisionselektrospinnen vorteilhaft eingesetzt werden kann.

VI Literaturverzeichnis

- [1] K. K. Jain, *The handbook of nanomedicine*, Humana Press, Totowa, USA **2008**.
- [2] Arno Scherzberg, J.H. Wendorff, *Nanotechnologie Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung*, de Gruyter, Berlin, New York **2008**.
- [3] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, VHC Weinheim, **1997**.
- [4] B. Mathes, *Oberflächen- Funktionalisierung von rauem und nanoporösen anodic alumina mittels dünner Polymerfilme und -nanofasern*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [5] Homepage Umwelt Bundesamt, <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten>, 10.11.2009.
- [6] P. Karlson, M. Lüscher, *Nature* **1959**; 183, 55-56.
- [7] A. Butenandt, R. Beckmann, D. Z. Stamm, *Naturforschung* **1959**; 14 b, 283.
- [8] R. T. Cardé & A. K. Minks, *Insect Pheromone Research: New Directions*. Chapman & Hall, New York, **1997**.
- [9] R. Trimble, D. J. Pree, E. S. Barszcz, N. J. Carter, *Journal of Economic Entomology*. **2004**; 97, 482-489.
- [10] B. A. Leonhardt, V. C. Maestro, E. D. DeVilbiss, *Journal of Economic Entomology* **1992**; 27, 280-284.
- [11] E. F. Taschenberg, W. L. Roelofs, *Environmental Entomology*, **1976**, 5, 688-691.
- [12] C. J. Hoffman, T. J. Denneby, *Canadian Entomologist*, **1989**, 121, 325-335.
- [13] E. Doye, *Entwicklung eines Freilandtests zur Überprüfung der Wirksamkeit von Pheromonanwendungen im Weinbau*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **2006**.
- [14] R. Srikar, A. L. Yarin,* C. M. Megaridis, A. V. Bazilevsky, and E. Kelley, *Langmuir*, **2008**, 24, 965-974.
- [15] E. Kenawy, G. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, G. Simpson, E. Sanders, G. J. Wnek, *Journal of Controlled Release*, **2002**, 81, 57-64.
- [16] S. Y. Chew, J. Wen, E. Yim, K. Leong, *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 2017-2024.
- [17] C. L. He, Z. M. Huang, X. J. Han, L. Liu, H. S. Zhang, L. S. Chen, . *Journal of Macromolecular Science: Physics*, **2006**, 45, 515-524.
- [18] Z. M. Huang, C. L. He, A. Yang, X. J. Han, J. Yin, O. J. Wu, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2006**, 77A, 169-179.

- [19] H. Jiang, Y. Hu, Y. Li, P. Zhao, K. Zhu, W. J. Chen, *Controlled Release*, **2005**, 108, 237-243.
- [20] R. G. Vogt, L. M. Riffiford, *Nature*, **1981**, 293, 161–163.
- [21] Cooley J F, *Apparatus for electrically dispersing fluids*, US Patent Specification 692631, **1902**.
- [22] Morton W J, *Method of dispersing fluids*, US Patent Specification 705691, 1902.
- [23] A. Formhals: *DRP 584801* **1929**.
- [24] A. Lushnikov, *Journal of Aerosol Science*, **1997**, Vol. 28, No. 4, 545-546.
- [25] Y. Filatov, A. Budya, V. Kirichenko, *Electrospinning of Micro- and Nanofibers: Fundamental in Separation and Filtration Processes*, Begell House, Inc., Redding, CT, USA, **2007**.
- [26] R. Dersch: *Elektrogesponnene Polymerfasern: Funktionalisierung und Einsatz im BoneTissue Engineering*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [27] L. Larrondo, R. Manley, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **1981**, 19, 909- 920.
- [28] T. Han, D. H. Reneker a, A. L. Yarin, *Polymer*, **2007**, 48, 6064-6076.
- [29] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* **2001**, 42, 9955-9967.
- [30] J. Plateau, *Statique Experimentale et Theorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moleculaires*. Gauthier-Villars, Paris, **1873**.
- [31] Lord Rayleigh; *Proceedings of the London Mathematical Society* **1878**, 10, 4.
- [32] Lord Rayleigh; *Philosophical Magazine* **1892**, 34, 145.
- [33] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong and S. Koombhongse, *Journal of Applied Physics*, **2000**, Vol. 87, No. 9.
- [34] D.H. Reneker, A.L. Yarin, *Polymer*, **2008**, 49, 2387-2425.
- [35] A. Greiner, J.H. Wendorff, *Angewandte Chemie*, **2007**, Vol. 119, 30, 5770-5805.
- [36] E. Smit, U. Buttner, R. D. Sanderson, *Polymer*, **2005**, 46, 2419-2423.
- [37] Z. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology*, **2003**, 63, 2223-2253.
- [38] R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Encyclopedia of Nano Science and Nano Technology: Marcel Dekker, Inc.* **2004**, 2931.
- [39] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2004**, 16, 1151-1170.
- [40] Y. Dzenis, *Science* **2004**, 1917-1919.

- [41] D. H. Reneker, A. L. Yarin, E. Zussman, H. Xu, *Advances in theoretical and applied Mechanics*, **2007**, 41, 43–195.
- [42] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Advances in Polymer Science*, **2008**, 219, 107–171.
- [43] D. Hussain, Dissertation in Arbeit, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [44] N. L. Nerurkar, D. M. Elliott, R. L. Mauck, *Journal of orthopaedic Research*, **2007**, 25, 1018-1028.
- [45] J. N. Doshi, G. Shrinivasan, D. H. Reneker, *Journal of Electrostatics*, **1995**, 35, 151–160.
- [46] M. M. Bergshoef, G. J. Vansco, *Advanced Materials*, **1999**, 11, 1362–1365.
- [47] P. W. Gibson, H. L. Schreuder-Gibson, D. Rivin, *AIChE Journal*, **1999**, 45, 190–195.
- [48] R. Dersch, T. Liu, A. K. Schaper, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, Vol. 41, 545–553.
- [49] R. Jaeger, H. Schönherr, and G. J. Vancso, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7634-7636
- [50] Vorlesungsskript, Makromolekulare Chemie, Phillips-Universität Marburg, **2006**.
- [51] D. A. Thumser, R. Bergmann, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **2005**, 36, 204.
- [52] B. Maze, H. V. Tafreshi, Q. Wang, B. Pourdeyhi, *Journal of Aerosol Science*, **2007**, 38,550.
- [53] J. Pich, *Gas filtration theory, Filtration--Principles and Practices*, edited by M. J. Matteson and C. Orr, Dekker, New York, **1987**.
- [54] I. B. Stechkina, A. A. Kirsch, N. A. Fuchs, *Annals of Occupational Hygiene*, **1996**, Vol. 12, 1-8.
- [55] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, on CD-ROM, Version **2002**.
- [56] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angewandte Chemie*, **2007**, Vol. 119, 40, 7692–7703.
- [57] F. Balas, M. Manzano, P. Horcajada, M. Vallet-Regí, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 8116–8117.
- [58] Homepage der BASF, www.BASF.com, 15.11.**2009**.
- [59] U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.-D. Deckwer, R.-J. Müller, *Chemosphere*, **2001**, 44, 289-299.
- [60] P. Kulpinski, *Journal for Applied Polymer Science*, **2005**, 98, 1855–1859.
- [61] C.-W. Kim, M. W. Frey, M. Marquez, Y. L. Joo, *Journal for Applied Polymer Science Part B*, **2005**, 43, 1673–1683.

- [62] S. Passinger, A. Ovsianikov, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, *The Laser User*, **2008**, 51, 44-45.
- [63] S. T. Parker, P. Domachuk, J. Amsden, J. Bressner, J. A. Lewis, D. L. Kaplan, and F. G. Omenetto, *Advanced Materials*, **2009**, Vol 21, 23, 2411-2415.
- [64] B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Gou, S. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, J. A. Lewis, *Science*, **2009**, Vol 323, 1590.
- [65] J. Kameoka, H.G.Craighead, *Applied Physical Letters*, **2003**; 83: 371.
- [66] D. Sun, C. Chang, S. Li, L. Lin, *Nano Letters*, **2006**; 6, 839.
- [67] C. Chang, K. Limkraisiri,; L. Lin, *Applied Physical Letters*, **2008**; 93, 123111.
- [68] J. Belardi, *Präzisionselektrospinnen: Aufbau und Experimente*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [69] J. O. Cruickshank, B. R. Munson, *Journal of Fluid Mechanics*, **1981**, 113, 221-239.
- [70] B. Tchavdarov, A. L. Yarin, *Journal of Fluid Mechanics*, **1993**, Vol 253, 593-615.
- [71] J. O. Cruickshank, *Journal of Fluid Mechanics*, **1988**, 193, 111-127.
- [72] S. Chiu-Webster, J. R. Lister, *Journal of Fluid Mechanics*, **2006**, Vol. 569, pp. 89-111.
- [73] D. H. Reneker, T. Han, *Materials Research Society Symposium Procedure*, **2007**, Vol. 948.
- [74] H. Xu, D. H. Reneker, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **2003**, 88, 37.
- [75] H. Kuwayama, H. Matsumoto, K. Morota, M. Minagawa, A. Tanioka, *SEN'I Gakkaishi*, **2008**, Vol 64, No.1.

VII Anhang

1. Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation „Entwicklung funktioneller Nanofaserversysteme: Einsatz im Pflanzenschutz und in der Oberflächenstrukturierung“ selbständig, ohne unerlaubte Hilfe, angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den

2. Tagungen, Messebesuche, Veröffentlichungen

Tagungsteilnahmen:

Nanofibers for the 3rd Millennium, Nano for Life

(Prag, Tschechische Republik, 11.-12.März 2009)

Vortragsthema: *High Precision Deposition Electrospinning of Nanofibers and Nanofiber Nonwovens*

Messeteilnahmen:

Hannover Messe 2008

(Hannover 21.-25. April 2008)

Nano Solutions 2008

(Frankfurt/Main, 11-13. November 2008)

Tech Textil 2009

(Frankfurt/Main, 16-18 Juni 2009)

Veröffentlichungen:

Ch. Hellmann, J. Belardi, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, S. Bahnmueller, *Polymer*, **2009**, 50, 1197-1205.

Ch. Hellmann, J. Belardi, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Conference Proceedings: Nanofibers for the 3rd Millennium, Nano for Life*, Prag, Tschechische Republik, 11.-12.März 2009.

Ch. Hellmann, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, published online.

3. Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent
λ	Wellenlänge, mittlere freie Weglänge
γ	Oberflächenenergie
μm	Mikrometer
μS	Mikrosiemens
ρ	Dichte
θ	Brechungswinkel
σ	kritische Spannung
v	charakteristische Strömungsgeschwindigkeit
η	dynamische Viskosität
ν	kinematische Viskosität
$A_{\text{Wirkstoff}}$	Wirkstoffanteil
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BLE	Bundesamtes für Landwirtschaft und Ernährung
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucher- schutz
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CA	Celluloseacetat
cm	Zentimeter
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Kupfer(II)nitrat trihydrat
d	Durchmesser
$dA_{\text{Wirkstoff}}$	Änderung des Wirkstoffanteils
DCM	Dichlormethan
d.h.	das heißt
Dr.	Doktor
dt	Änderung der Zeit
E	Elastizitäts-Modul
E7Z9-12AC	(E)-7-(Z)-9-Dodecadienylacetat

engl.	englisch
et al.	und weitere
g	Gramm
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
h	Stunde(n)
<i>H</i>	Amplitude, Fallhöhe
ha	Hektar
km	Kilometer
K_n	KNUDSEN-Nummern
kV	Kilovolt
l	Länge
<i>L</i>	Fallhöhe nach Chui-Webster
LiCl	Lithiumchlorid
m	Meter
<i>m</i>	Ordnung
m^2	Quadratmeter
m^3	Kubikmeter
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mS	Millisiemens
MPa	Megapascal
n	Brechungsindex
NaClO ₃	Natriumhypochlorit
nm	Nanometer
NMO	N-Methylmorpholin-N-Oxid
PA 6	Polyamid 6
PAN	Polyacrylnitril
PCL	Poly-ε-caprolacton
PEO	Polyethylenoxid
PLA	Polylaktid
Prof.	Professor
PVA	Polyvinylalkohol
<i>Q</i>	Volumenfluss

r	Radius
Re	REYNOLDS-Zahlen
REM-	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RuO_4	Rutheniumtetroxid
SAED	<i>small-area electron diffraction</i>
sog.	so genannte(s)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
U_0	Geschwindigkeit der Substratbewegung
wt. %	Gewichtsprozent
v_{Jet}	Jetgeschwindigkeit
v_{Sub}	Substratgeschwindigkeit
z	Jetachse
Z9-12AC	(Z)-9-Dodecenylacetat
z.B.	zum Beispiel